



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 304 551**

⑤① Int. Cl.:

C07F 7/08 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **03815550 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación : **19.12.2003**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1594880**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

⑤④ Título: **Composiciones fotoprotectoras consistentes en metiltrialquilsilanos que contienen una función cinamato, cinamamida, benzalmalonamida o benzalmalonato.**

③⑩ Prioridad: **28.01.2003 FR 03 00909**
03.03.2003 US 450708 P

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

⑦③ Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

⑦② Inventor/es: **Richard, Hervé**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 304 551 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).

ES 2 304 551 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones fotoprotectoras consistentes en metiltrialquilsilanos que contienen una función cinamato, cinamamida, benzalmalonamida o benzalmalonato.

5

La invención se relaciona con composiciones fotoprotectoras consistentes en metiltrialquilsilanos que contienen una función cinamato, cinamamida, benzalmalonamida o benzalmalonato como pantallas solares activas en el campo de la radiación UV.

10

La invención se relaciona también con nuevos metiltrialquilsilanos que contienen una función cinamato, cinamamida, benzalmalonamida o benzalmalonato y con sus usos.

15

Es sabido que la radiación con longitudes de onda de entre 280 nm y 400 nm permite el bronceado de la epidermis humana y que la radiación con longitudes de onda de entre 280 y 320 nm, conocida como radiación UV-B, causa quemaduras cutáneas y eritemas que pueden perjudicar el desarrollo de un bronceado natural. Por estas razones, y también por razones estéticas, existe una creciente demanda de medios para controlar este bronceado natural. Esta radiación UV-B debe ser filtrada.

20

Es también sabido que los rayos UV-A, con longitudes de onda de entre 320 y 400 nm, que causan el oscurecimiento de la piel, tienen probabilidad de inducir una alteración en la piel, especialmente en el caso de la piel sensible y/o de la piel continuamente expuesta a la luz del sol. Los rayos UV-A, en particular, causan una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas, lo que conduce a envejecimiento prematuro de la piel. Promueven la activación de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en el caso de ciertos individuos y pueden incluso ser la causa de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas, tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel, cada vez más personas desean controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Es, por lo tanto, deseable también filtrar la radiación UV-A.

25

Muchos compuestos orgánicos destinados a proteger la piel contra la radiación UV-A y/o UV-B han sido propuestos hasta la fecha.

30

La mayoría de ellos son compuestos aromáticos que absorben la radiación UV en la región entre 280 nm y 315 nm, o en la región entre 315 nm y 400 nm y más allá, o incluso en ambas regiones. Normalmente se formulan en composiciones antisolares en forma de emulsiones de aceite-en-agua o de agua-en-aceite. Los agentes filtrantes orgánicos, que son generalmente lipofílicos o hidrofílicos, están presentes en forma disuelta, en una u otra de estas fases, en cantidades adecuadas para obtener el factor de protección solar (FPS) deseado.

35

El "factor de protección solar" significa la razón del tiempo de irradiación requerido para alcanzar el umbral de formación de eritemas en presencia del agente filtrante de ensayo con respecto al tiempo de radiación requerido para alcanzar este mismo umbral en ausencia de agente filtrante.

40

Además de su poder filtrante sobre la luz solar, los compuestos fotoprotectores deben también tener buenas propiedades cosméticas, buena solubilidad en los solventes habituales y en particular en sustancias grasas, tales como aceites y grasas, buena resistencia al agua y a la transpiración (remanencia) y fotoestabilidad satisfactoria.

45

Entre todos los compuestos aromáticos que se han recomendado con este propósito, se pueden mencionar especialmente los derivados de polisiloxano que contienen una función benzalmalonato, descritos en la solicitud de patente EP-A-358.584 y en la solicitud de patente EP-A-392.882 del Solicitante. Estos compuestos ciertamente muestran buena liposolubilidad. Sin embargo, estas sustancias contienen cadenas de silicona muy largas y, debido a su volumen, su síntesis y su incorporación en composiciones cosméticas son trabajosas. Finalmente, sus propiedades cosméticas no siempre son satisfactorias.

50

Además, se pueden mencionar los compuestos de silano que contienen grupos benzalmalonato descritos en la solicitud de patente EP-A-2.868.905, que describe un procedimiento para mejorar la fotoestabilidad de derivados de dibenzoilmetano con derivados silano de benzalmalonatos. También se pueden mencionar los compuestos de silano que contienen grupos benzalmalonato descritos en la solicitud de patente JP-07-330.779. En este caso también, sus solubilidades en sustancias grasas y sus propiedades cosméticas no siempre resultan satisfactorias.

55

La presente invención se dirige a la resolución de los problemas anteriores proponiendo nuevos derivados cinamato, cinamamida, benzalmalonamida y benzalmalonato que llevan una cadena de metiltrialquilsilano, que da a estos derivados una muy buena solubilidad en sustancias grasas, mejores propiedades cosméticas (tales como la suavidad de tacto) y mejor absorción (superior E1%).

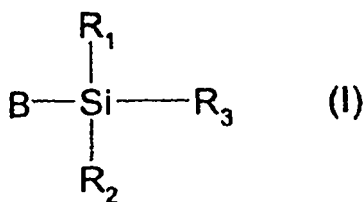
60

65

ES 2 304 551 T3

Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, una composición cosmética o dermatológica para proteger materias queratínicas, caracterizada por contener al menos un compuesto metiltrialquilsilano correspondiente a la fórmula (I) siguiente:

5

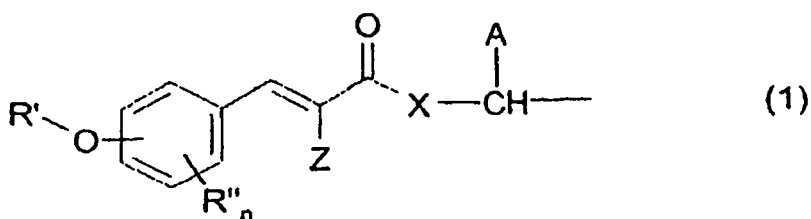


10

15 donde:

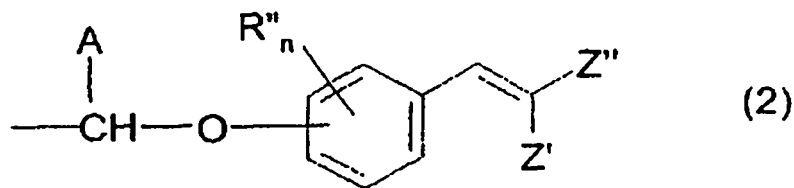
- B representa un grupo cromofórico correspondiente a cualquiera de las fórmulas (1) y (2) siguientes:

20



25

30



35

40

- R₁ y R₂, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, eventualmente halogenado o que contiene un doble enlace o un triple enlace, o un radical fenilo o bencilo;

- R₃ representa un radical R₁ o R₂ o un grupo B;

45

- n es un número entero de 0 a 3, inclusive;

- X representa -O- o -NR₅-;

50

- A representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado o un grupo SiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B;

- los radicales R' representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un grupo Si(CH₃)₃;

55

- los radicales R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un radical alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, formando R'' posiblemente, junto con un R'' o OR' adyacente, un grupo alquilendioxi en el que el grupo alquidieno contiene uno o dos átomos de carbono, o un grupo -OSi(CH₃)₃;

60

- Z, Z' y Z'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, un grupo -(C=O)R₄, -(C=O)OR₄, -SO₂R₅, -(C=O)NR₆R₇, -CN o -(C=O)XCHASiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B; con la condición de que:

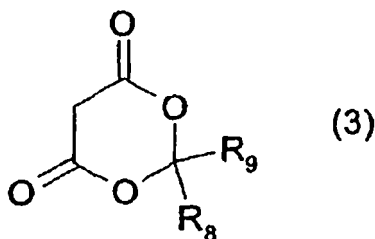
65

(i) al menos uno de los radicales Z' y Z'' sea distinto de hidrógeno y

(ii) cuando Z' representa -SO₂R₅, entonces Z'' sea distinto de un grupo -CN;

ES 2 304 551 T3

- R₄ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado;
- R₅ representa un radical alquilo C₁-C₂₀ o un grupo arilo C₆-C₁₂;
- 5 - R₆ y R₇, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;
- Z' y Z'' pueden también formar juntos un ácido de Meldrum de la fórmula (3) siguiente:



donde

25 - R₈ y R₉, que pueden ser idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; R₈ y R₉ pueden también formar juntos un anillo C₅-C₁₂.

Aunque, en la fórmula (I) anterior en la que los sustituyentes son diferentes, sólo se representa un isómero, se ha de entender que esta fórmula también incluye los correspondientes isómeros trans.

30 En la fórmula (I) anterior, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y seleccionados especialmente entre radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo y terc-octilo. El radical alquilo particularmente preferido es el radical metilo.

35 En la fórmula (I) anterior, los radicales alcoxi pueden ser lineales o ramificados y seleccionados especialmente entre radicales metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi e isobutoxi. El radical alcoxi particularmente preferido es el radical metoxi.

40 En la fórmula (I) anterior, los radicales alqueno pueden ser lineales o ramificados y seleccionados especialmente entre radicales etileno, propileno y buteno.

En la fórmula (I) anterior, los radicales arilo son preferiblemente radicales fenilo o bencilo.

45 Entre los compuestos de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (1), se pueden mencionar más particularmente aquéllos para los cuales:

- R₁, R₂ y R₃ representan un alquilo C₁-C₄ y más particularmente simultáneamente metilo;

50 - Z representa hidrógeno, COOR₄, en donde R₄ representa un alquilo C₁-C₈ y más particularmente metilo, CN o -(C=O)XCHASiR₁R₂R₃;

- A representa un átomo de hidrógeno;

55 - X representa O o NH;

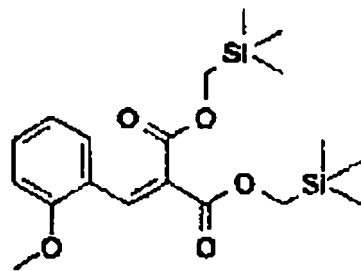
- n = 0;

- R' representa un radical alquilo C₁-C₄ y más particularmente metilo.

Entre estos compuestos, se pueden mencionar incluso más particularmente los siguientes compuestos:

5

10

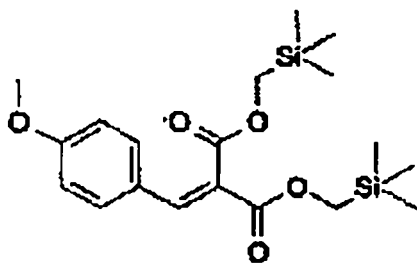


15

(compuesto a)

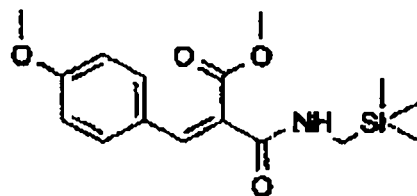
20

25



30

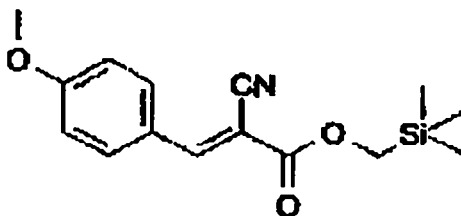
(compuesto b)



(compuesto c)

35

40

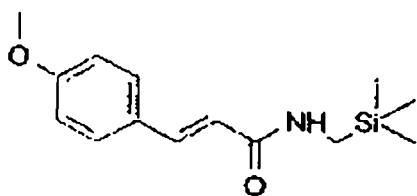


45

(compuesto d)

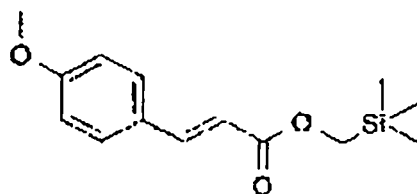
50

55



60

(compuesto e)



(compuesto f)

65

Entre los compuestos de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (2), se pueden mencionar más particularmente aquéllos para los cuales:

ES 2 304 551 T3

- R_1 y R_2 representan un alquilo C_1-C_4 y más particularmente metilo;

- $n = 0$ ó 1 ; cuando $n = 1$, R'' representa un radical alcoxi C_1-C_4 y más particularmente metoxi;

5 - A representa un átomo de hidrógeno;

- Z' y Z'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado entre:

10 1) $-(C=O)OR_4$ donde R_4 representa un alquilo C_1-C_8 y más particularmente metilo, etilo, isobutilo o 2-etilhe-

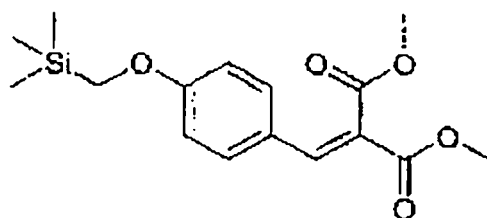
2) $-(C=O)NH_2$;

15 3) $-CN$;

4) un grupo de fórmula (3) donde R_8 y R_9 representan un alquilo C_1-C_4 y más particularmente metilo.

Entre estos compuestos, se pueden citar más particularmente los siguientes compuestos:

20

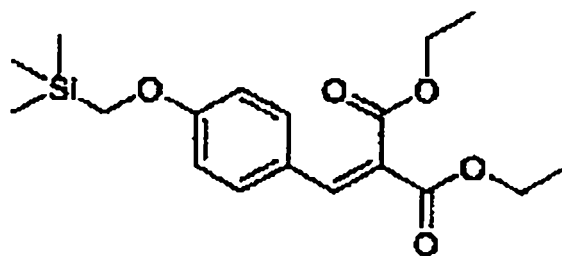


25

30

(compuesto g)

35

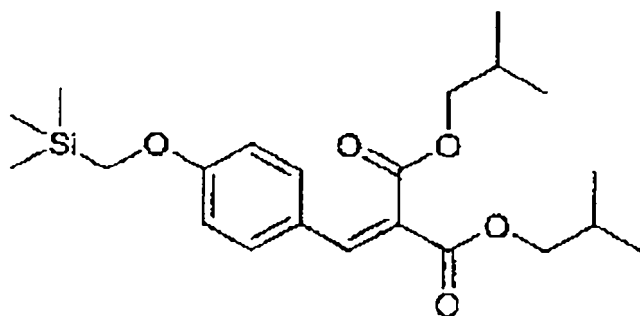


40

45

(compuesto h)

50



55

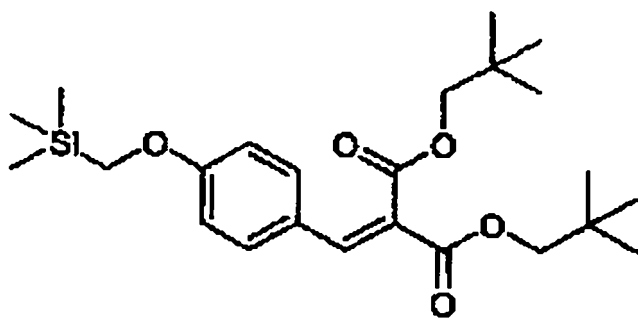
60

(compuesto i)

65

5

10

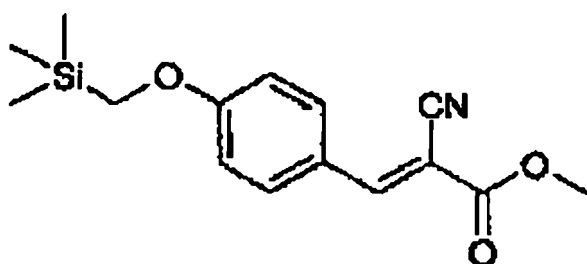


15

(compuesto j)

20

25

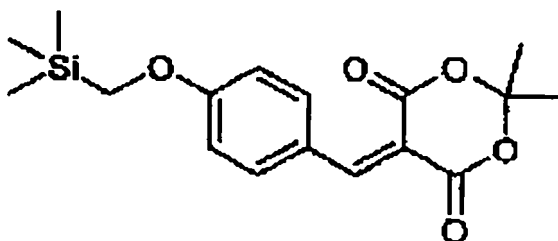


30

(compuesto k)

35

40

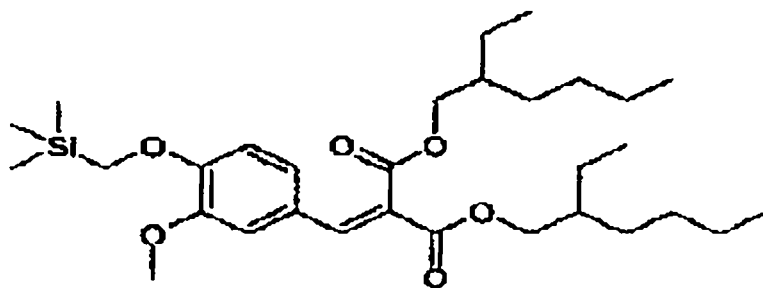


45

(compuesto l)

50

55



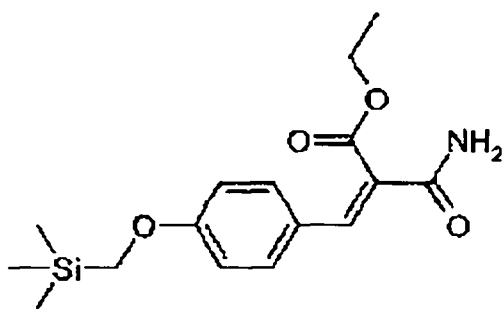
60

(compuesto m)

65

5

10



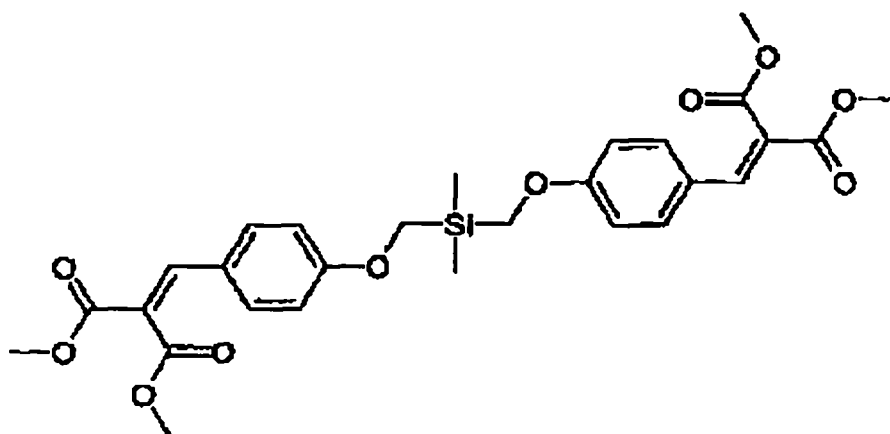
(compuesto n)

15

20

25

30

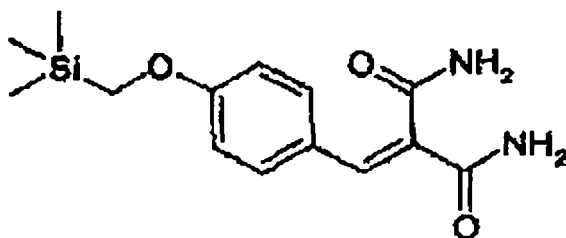


(compuesto o)

35

40

45

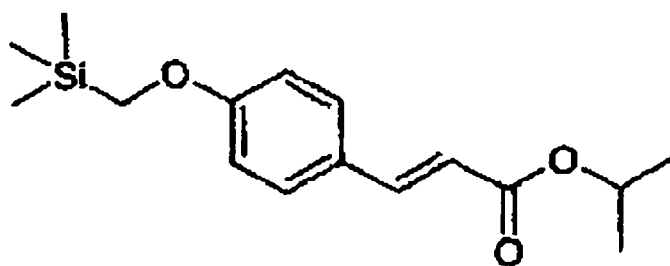


(compuesto p)

50

55

60



(compuesto q)

65

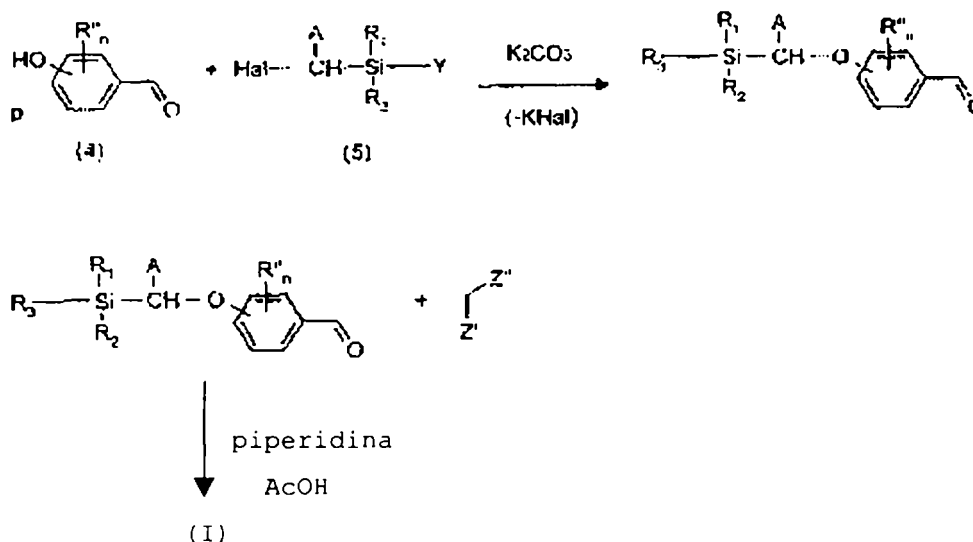
Los compuestos de fórmula (I) según la invención son novedosos, a excepción del ácido trimetilsilanilmetil-2-ciano-3-(4-metoxifenil)acrílico (compuesto (d) antes descrito; RN: 165552-16-9) descrito en el artículo N.G. Senchenya y col., Tzvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya, 5, 949-52 (1993).

ES 2 304 551 T3

Para preparar los compuestos de silano según la invención de fórmula (I) donde el grupo cromofórico B es de fórmula (2), se puede usar uno de los dos métodos siguientes:

Ruta A

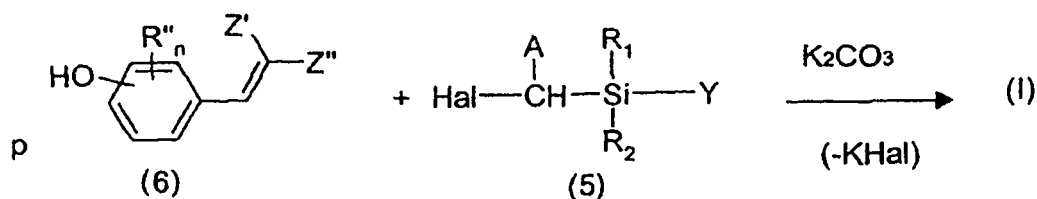
Se hace reaccionar un hidroxibenzaldehído aromático de la fórmula (4) siguiente con un derivado monohalo- o dihalometilsilano en presencia de una base (reacción de alquilación estándar), condensando el benzaldehído obtenido con un compuesto difuncional Z'-CH₂-Z'' en tolueno en presencia de acetato de piperidinio como catalizador (condensación de Knoevenagel) según el siguiente esquema:



donde p es 1 ó 2; Y representa Hal o R₂ o R₁; R'', n, R₁ a R₃, A, Z' y Z'' tienen los significados antes dados para la fórmula (I) y Hal representa un halógeno y más particularmente cloro.

Ruta B

Ésta consiste en la reacción de un derivado de la fórmula (6) siguiente con un derivado monohalo- o dihalometilsilano de fórmula (5) en presencia de una base (reacción de alquilación estándar):



Donde Y, Hal, R'', p, m, R₁ a R₃, A, Z' y Z'' tienen los significados antes dados para la ruta A.

Como derivados de benzaldehído aromáticos de fórmula (4) que pueden mencionarse, se incluyen 4-hidroxibenzaldehído y vainillina, que son productos comerciales.

Como derivados de tipo Z'-CH₂-Z'' que pueden mencionarse, se incluyen malonato de dimetilo y malonato de dietilo, que son productos comerciales.

Un derivado de fórmula (6) que se puede mencionar es el para-hidroxibenzalmalonato de dimetilo vendido por la compañía Acros.

Como derivados haluro de silano de fórmula (5) que pueden mencionarse, se incluyen el clorometiltrimetilsilano (RN 2344-80-1) y el bis(clorometil)dimetilsilano (RN 2917-46-6), vendidos por la compañía Wacker. También se pueden mencionar los siguientes productos comerciales: (clorometil)dimetiletilsilano (RN 3121-77-5), (clorometil)dimetil-n-butilsilano (RN 3121-75-3), (clorometil)dimetilpentilsilano (RN 73013-39-5), (clorometil)-dodecildimetilsilano (RN 70851-47-7), (clorometil)tri-etilsilano (RN 757-34-6), 2-cloroetiltrimetilsilano (RN 7787-87-3), cloruro de

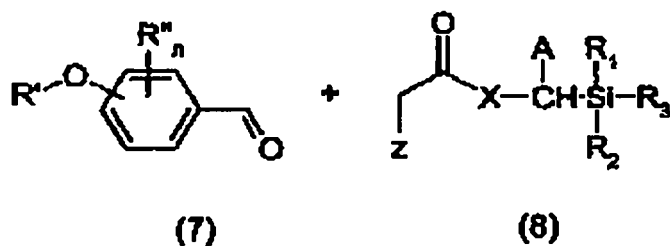
ES 2 304 551 T3

bis(trimetilsilil)metilo (RN 5926-35-2), (clorometil)dimetilfenilsilano (RN 1833-51-8), (clorometil)difenilmetilsilano (RN 18407-40-4) y (trimetilsililmetil)dimetilclorometilsilano (RN 18306-73-5).

5 Para preparar los compuestos de silano según la invención de fórmula (I) en donde el grupo cromofórico B es de fórmula (1), se puede usar el método de condensación del benzaldehído de fórmula (6) con el compuesto de fórmula (7) en tolueno en presencia de acetato de piperidinio como catalizador (condensación de Knoevenagel), según el siguiente esquema:

Ruta C

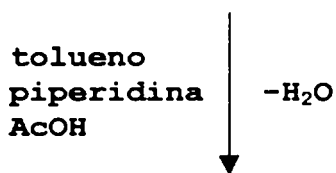
10



15

20

25



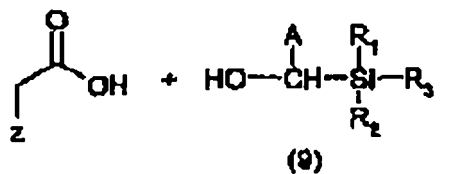
30

(I)

35

donde R', R'', n, A, R₁ a R₃, Z y X tienen los significados antes dados para la fórmula (I), siendo posiblemente obtenidos los propios compuestos de fórmula (8), dependiendo de si X es -O- o -NR₅-, según los métodos siguientes:

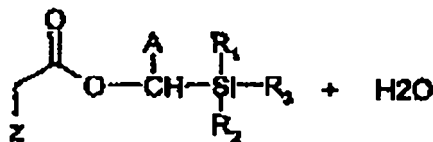
40



45

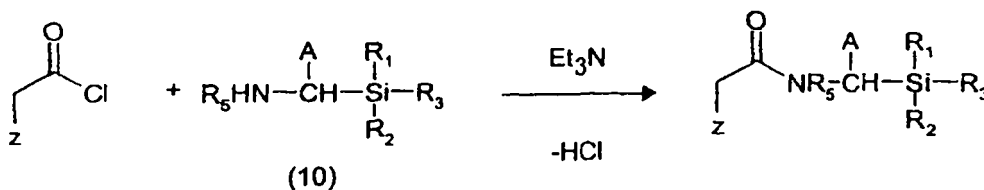


50



55

60



65

donde Z, A, R₁ a R₃ y R₅ tienen los significados antes dados para la fórmula (I).

ES 2 304 551 T3

Como derivados benzaldehído aromáticos de fórmula (7) que pueden mencionarse, se incluyen 4-metoxibenzaldehído, veratraldehído y piperonal, que son productos comerciales.

5 Como derivados de tipo $Z'-CH_2-COOH$ que pueden mencionarse, se incluyen ácido cianoacético, malonato de monoetilo y malonato de mono-terc-butilo, que son productos comerciales.

Un derivado de tipo $Z'-CH_2COCl$ que puede mencionarse es el cloruro de ácido de malonato de monoetilo, que es un producto comercial.

10 Como derivados de las (9) y (10) que pueden mencionarse, se incluyen hidroximetiltrimetilsilano y aminometiltrimetilsilano, vendidos por la compañía Gelest, y bis(trimetilsilil)metilamina (RN 134340-00-4).

15 Los compuestos de fórmula (I) están generalmente presentes en la composición de la invención en proporciones de entre el 0,01% y el 20% en peso y preferiblemente de entre el 0,1% y el 10% en peso en relación al peso total de la composición.

20 Las composiciones según la invención pueden también incluir otros agentes filtrantes de UV activos en el UVA y/o activos en el UVB orgánicos o minerales adicionales, que son hidrosolubles o liposolubles o incluso insolubles en los solventes cosméticos comúnmente usados.

25 Los agentes filtrantes orgánicos adicionales son seleccionados especialmente entre antranilatos, derivados cinámicos, derivados de dibenzoilmetano, derivados salicílicos, derivados de alcanfor, derivados de triazina tales como los descritos en las solicitudes de patente EE.UU. 4.367.390, EP 863.145, EP 517.104, EP 570.838, EP 796.851, EP 775.698, EP 878.469, EP 933.376, EP 507.691, EP 507.692, EP 790.243 y EP 944.624, derivados de benzofenona, derivados de β,β -difenilacrilato, derivados de benzotriazol, derivados de benzalmalonato, derivados de bencimidazol, imidazolininas, derivados de bisbenzazolilo como se describe en las patentes EP 669.323 y EE.UU. 2.463.264, derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), derivados de metilbis(hidroxifenilbenzotriazol) como se describe en las solicitudes de patente EE.UU. 5.237.071, EE.UU. 5.166.355, GB 2.303.549, DE 197 26 184 y EP 893.119, derivados de benzoxazol como se describe en las solicitudes de patente EP 0.832.642, EP 1.027.883, EP 1.300.137 y DE 101 62 844, polímeros filtrantes y siliconas filtrantes tales como los descritos especialmente en la solicitud de patente WO 93/04665, dímeros derivados de α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649, 4,4-diarilbutadienos tales 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, y sus mezclas.

35 Como ejemplos de agentes filtrantes orgánicos adicionales, se pueden mencionar los a continuación representados bajo su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

40

PABA,

Etil-PABA,

45

Etildihidroxipropil-PABA,

Etilhexildimetil-PABA, vendido en particular bajo la denominación "Escalol 507" por ISP,

Gliceril-PABA,

50

PEG-25-PABA, vendido bajo la denominación "Uvinul P25" por BASF.

Derivados salicílicos:

55

Homosalato, vendido bajo la denominación "Eusolex HMS" por Rona/EM Industries,

Salicilato de etilhexilo, vendido bajo la denominación "Neo Heliopan OS" por Haarmann y Reimer,

60

Salicilato de dipropilenglicol, vendido bajo la denominación "Dipsal" por Scher,

Salicilato de TEA, vendido bajo la denominación "Neo Heliopan TS" por Haarmann y Reimer.

65

Derivados del dibenzoilmetano:

Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido en particular bajo la denominación comercial "Parsol 1789" por Hoffmann LaRoche,

ES 2 304 551 T3

Isopropildibenzoilmetano.

Derivados cinámicos:

- 5 Metoxicinamato de etilhexilo, vendido en particular bajo la denominación comercial “Parsol MCX” por Hoffmann LaRoche,
- 10 Metoxicinamato de isopropilo,
- 10 Metoxicinamato de isoamilo, vendido bajo la denominación comercial “Neo Heliopan E 1000” por Haarmann y Reimer,
- 15 Cinoxato,
- 15 Metoxicinamato de DEA,
- Metilcinamato de diisopropilo,
- 20 Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

Derivados de β,β' -difenilacrilato:

- 25 Octocrileno, vendido en particular bajo la denominación comercial “Uvinul N539” por BASF,
- Etocrileno, vendido en particular bajo la denominación comercial “Uvinul N35” por BASF.

Derivados de benzofenona:

- 30 Benzofenona-1, vendida bajo la denominación comercial “Uvinul 400” por BASF,
- Benzofenona-2, vendida bajo la denominación comercial “Uvinul D50” por BASF,
- 35 Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo la denominación comercial “Uvinul M40” por BASF,
- Benzofenona-4, vendida bajo la denominación comercial “Uvinul MS40” por BASF,
- 40 Benzofenona-5,
- Benzofenona-6, vendida bajo la denominación comercial “Helisorb 11” por Norquay,
- Benzofenona-8, vendida bajo la denominación comercial “Spectra-Sorb UV-24” por American Cyanamid,
- 45 Benzofenona-9, vendida bajo la denominación comercial “Uvinul DS-49” por BASF,
- Benzofenona-12,
- 50 2(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo.

Derivados de bencilidenalcanfor:

- 55 3-Bencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación “Mexoryl SD” por Chimex,
- 4-Metilbencilidenalcanfor, vendido bajo la denominación “Eusolex 6300” por Merck,
- 60 Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación “Mexoryl SL” por Chimex,
- Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado bajo la denominación “Mexoryl SO” por Chimex,
- Ácido tereftalilidencanforsulfónico, fabricado bajo la denominación “Mexoryl SX” por Chimex,
- 65 Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación “Mexoryl SW” por Chimex.

ES 2 304 551 T3

Derivados de fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazolsulfónico, vendido en particular bajo la denominación comercial “Eusolex 232” por Merck,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico, vendido bajo la denominación comercial “Neo Heliopan AP” por Haarmann y Reimer.

Derivados de triazina:

Anisotriazina, vendida bajo la denominación comercial “Tinosorb S” por Ciba Geigy,

Etilhexiltriazona, vendida en particular bajo la denominación comercial “Uvinul T150” por BASF,

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

Diethylhexilbutamidotriazona, vendida bajo la denominación comercial “Uvasorb HEB” por Sigma 3V.

Derivados de fenilbenzotriazol:

Drometrizol trisiloxano, vendido bajo la denominación “Silatrizole” por Rhodia Chimie,

Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida bajo la denominación comercial “MIXXIM BB/100” por Fairmount Chemical, o en forma micronizada como dispersión acuosa bajo la denominación comercial “Tinosorb M” por Ciba Specialty Chemicals.

Derivados antranílicos:

Antranilato de mentilo, vendido bajo la denominación comercial “Neo Heliopan MA” por Haarmann y Reimer.

Derivados de imidazolina:

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazol-na.

Derivados de benzalmalonato:

Poliorganosiloxano que contiene funciones benzalmalonato, tal como el producto Polisilicona-15 vendido bajo la denominación comercial “Parsol SLX” por Hoffmann LaRoche.

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, vendida bajo la denominación Uvasorb K2A por Sigma 3V,

y sus mezclas.

Los agentes filtrantes de UV orgánicos adicionales preferidos son seleccionados entre:

Salicilato de etilhexilo,

Metoxicinamato de etilhexilo,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

ES 2 304 551 T3

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

5 Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

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

4-Metilbencilidenalcanfor,

ácido tereftalilidencanforsulfónico,

15 Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

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

Anisotriazina,

20 Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

25 Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

Drometrisol trisiloxano,

Polisilicona-15,

30 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

35 y sus mezclas.

Los agentes filtrantes minerales adicionales son seleccionados entre pigmentos o nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm y preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos revestidos o sin revestir, tales como, por ejemplo, nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o de anatasa), de óxido de hierro, de óxido de zinc, de óxido de zirconio o de óxido de cerio, que son todos agentes fotoprotectores UV bien conocidos *per se*. Son agentes de revestimiento estándar, más aún, la alúmina y/o el estearato de aluminio. Dichos nanopigmentos de óxidos metálicos revestidos o sin revestir están descritos, en particular, en las solicitudes de patente EP 518.772 y EP 518.773.

45 Los agentes filtrantes de UV adicionales según la invención están generalmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,01% al 20% en peso en relación al peso total de la composición, y preferiblemente del 0,1% al 10% en peso en relación al peso total de la composición.

50 Las composiciones cosméticas según la invención pueden contener también agentes broncear y/u oscurecer artificialmente la piel (agentes de autobronceado), tales como dihidroxiacetona (DHA).

55 Las composiciones según la presente invención pueden también incluir adyuvantes cosméticos estándar seleccionados especialmente entre sustancias grasas, solventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, humectantes, antioxidantes, hidratantes, agentes descamantes, capturadores de radicales libres, agentes anti-polución, agentes antibacterianos, agentes antiinflamatorios, agentes despigmentantes, agentes propigmentantes, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, antiespumantes, repelentes de insectos, fragancias, agentes conservantes, surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, antagonistas de la sustancia P, antagonistas de la sustancia CGRP, rellenanter, pigmentos, polímeros, propulsores, agentes acidificantes o alcalinizantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en cosmética y/o dermatología.

60 Las sustancias grasas pueden consistir en un aceite o una cera o mezclas de éstos. El término "aceite" significa un compuesto que es líquido a temperatura ambiente. El término "cera" significa un compuesto que es sólido o substancialmente sólido a temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

65 Como aceites que pueden ser mencionados, se 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, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos (por ejemplo el benzoato de alcohol C₁₂-C₁₅ vendido bajo la denominación comercial "Finsolv TN" por la compañía Witco, palmitato de octilo,

ES 2 304 551 T3

lanolato de isopropilo, triglicéridos, incluyendo triglicéridos de ácido cáprico/caprílico), ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados, aceites de silicona (ciclometicona y polidimetilsiloxanos, o PDMS) o aceites fluorados y polialquilenos.

- 5 Como compuestos céreos que pueden ser mencionados, se incluyen parafina, cera carnauba, cera de abejas y aceite de ricino hidrogenado.

Entre los solventes orgánicos que pueden ser mencionados, están los alcoholes inferiores y los polioles. Estos solventes pueden ser seleccionados entre glicoles y éteres de glicol, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol.

Los espesantes pueden ser seleccionados especialmente entre polímeros acrílicos entrecruzados, por ejemplo Carbómeros, acrilatos poliméricos entrecruzados/polímeros entrecruzados de alquilacrilato C₁₀-C₃₀ del tipo tal como Pemulen o poliacrilato-3 vendido bajo la denominación Viscophobe DB 1000 por Amerchol; poliacrilamidas tales como la emulsión de poliacrilamida, isoparafina C₁₃-C₁₄ y laureth-7, vendida bajo la denominación Sepigel 305 por SEP-PIC; homopolímeros o copolímeros de AMPS tales como Hostacerin AMPS, vendido por Clariant; gomas de guar y celulosas modificadas o no modificadas, tales como goma de hidroxipropilguar, metilhidroxietilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa y goma xantano; y sílices nanométricas del tipo Aerosil.

20 Ni qué decir tiene que un experto en la técnica cuidará de seleccionar el/los compuesto(s) adicional(es) eventual(es) antes mencionado(s) y/o sus cantidades de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a las composiciones según la invención no se vean alteradas, o no lo sean substancialmente, de forma adversa por la(s) adición(es) contemplada(s).

25 Las composiciones según la invención pueden ser preparadas según técnicas bien conocidas para los expertos en este campo, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite.

Esta composición puede estar, en particular, en forma de una emulsión simple o compleja (emulsión Ac/Ag, Ag/Ac, Ac/Ag/Ac o Ag/Ac/Ag), tal como una crema o una leche, en forma de un gel o de un gel-crema, o en forma de una loción, de un aceite, de un polvo o de un tubo sólido, y puede estar eventualmente empaquetada como un aerosol y puede estar en forma de espuma o de spray.

Las composiciones según la invención están preferiblemente en forma de una emulsión de aceite-en-agua o de agua-en-aceite.

35 Cuando es una emulsión, la fase acuosa de esta emulsión puede consistir en una dispersión vesicular no iónica preparada según procedimientos conocidos (Bangham, Standish y Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2.315.991 y FR 2.416.008).

40 Cuando la composición cosmética según la invención es usada para el cuidado de la epidermis humana, puede estar en forma de suspensión o de dispersión en solventes o sustancias grasas, en forma de dispersión vesicular no iónica o en forma de emulsión, preferiblemente de tipo aceite-en-agua, tal como una crema o una leche, o en forma de ungüento, gel, gel-crema, aceite antisolar, tubo sólido, polvo, espuma aerosol o spray.

45 Cuando la composición cosmética según la invención es usada para el cuidado del cabello, puede estar en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión vesicular no iónica y puede constituir, por ejemplo, una composición de aclarado, para aplicación antes o después de un champú, antes o después de una tinción o de una decoloración o antes, durante o después de una ondulación permanente o de una relajación del cabello; una loción o un gel de estilización o de tratamiento, una loción o gel para secado con secador de mano o para fijar el cabello, o una composición para la ondulación permanente, la relajación, la coloración o la decoloración del cabello.

55 Cuando se usa la composición como producto de maquillaje para las uñas, los labios, las pestañas, las cejas o la piel, tal como una crema de tratamiento epidérmico, una base, un tubo de barra de labios, una sombra de ojos, un colorete de maquillaje, un rímel o un perfilador de ojos, puede estar en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, tal como emulsiones de aceite-en-agua o de agua-en-aceite, dispersiones vesiculares no iónicas o suspensiones.

Como guía, para las formulaciones antisolares según la invención que contienen un soporte de tipo emulsión de aceite-en-agua, la fase acuosa (que contiene especialmente los agentes filtrantes hidrofílicos) representa, en general, de un 50% a un 95% en peso y preferiblemente de un 70% a un 90% en peso en relación al peso total de la formulación; la fase oleosa (que incluye especialmente los agentes filtrantes lipofílicos) representa generalmente de un 5% a un 50% en peso y preferiblemente de un 10% a un 30% en peso en relación al peso total de la formulación, y el/los (co) emulsor(es) generalmente representa(n) de un 0,5% a un 20% en peso y preferiblemente de un 2% a un 10% en peso en relación al peso total de la formulación.

65 Otro objeto de la invención es el uso de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes en una composición cosmética o dermatológica, como agente para filtrar la radiación UV.

ES 2 304 551 T3

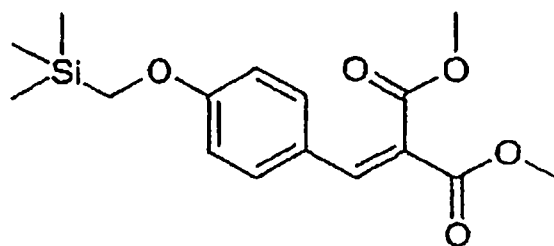
Otro objeto de la invención es el uso de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes en una composición cosmética, como agente para controlar la variación de color de la piel causada por la radiación UV.

Otro objeto de la invención es el uso de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes como agente para fotoestabilizar polímeros sintéticos tales como plásticos o vidrios, en particular cristales de gafas o lentes de contacto.

Se darán ahora ejemplos concretos, aunque en modo alguno limitativos, que ilustran la invención.

10 Ejemplo 1

Preparación de 2(4-trimetilsilanilmetoxi)bencilidenmalonato de dimetilo según la ruta A



25 a) Primera etapa: preparación de 4-trimetilsilanilmetoxi-benzaldehído

Se añade clorometiltrimetilsilano (110,5 g, 0,9 mol) gota a gota a lo largo de 30 minutos a una mezcla de para-hidroxibenzaldehído (110 g, 0,82 mol) y carbonato de potasio (124,5 g, 0,9 mol) en 1 L de DMF seca mantenida a 80°C y rociando con nitrógeno. Se deja la mezcla a 90°C durante 4 horas. Se filtra la mezcla de reacción y se separa el solvente del filtrado por destilación a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF mediante una fase a 60°C bajo vacío de 2 mmHg. Se obtienen 142,4 g (rendimiento: 84%) de 4-trimetilsilanilmetoxibenzaldehído en forma de aceite naranja-amarillo, que es utilizado sin mayor purificación en la siguiente etapa.

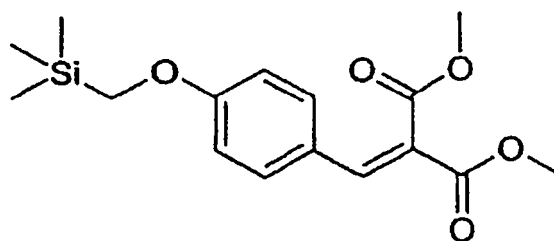
35 b) Segunda etapa: preparación del derivado del Ejemplo 1

Se somete a reflujo una mezcla del derivado anterior (75 g, 0,36 mol) y malonato de dimetilo (52,3 g, 0,396 mol) en 120 ml de tolueno en presencia de 3,6 ml de piperidina y 2,2 ml de ácido acético durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 400 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite de color naranja obtenido (110,3 g) por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 47 g de fracciones limpias (rendimiento: 40%) del derivado del Ejemplo 1 en forma de un aceite viscoso amarillo claro:

45 - UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 317 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 27.085$, $E_{1\%} = 840$.

Ejemplo 2

50 *Preparación de 2(4-trimetilsilanilmetoxi)bencilidenmalonato de dimetilo según la ruta B*



65 Se añade clorometiltrimetilsilano (9,5 ml, 0,068 mol) gota a gota a lo largo de 30 minutos a una mezcla de para-hidroxibenzalmalonato de dimetilo (15 g, 0,056 mol) y carbonato de potasio (9,4 g, 0,068 mol) en 60 ml de DMF seca mantenida a 80°C y rociando con nitrógeno. Se deja la mezcla a 120°C durante 2 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se vierte en agua helada. Se extrae la fase oleosa con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF

ES 2 304 551 T3

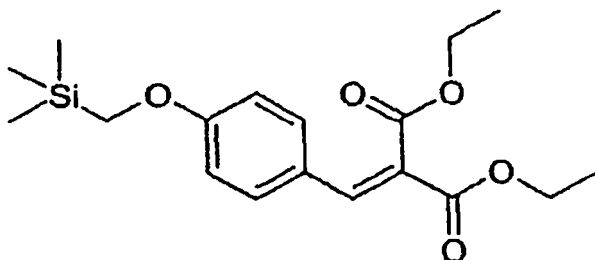
mediante una fase a 60°C bajo vacío de 2 mmHg. Se purifica el aceite marrón obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 7,1 g de fracciones limpias (rendimiento: 36%) del derivado del Ejemplo 2 en forma de un aceite viscoso amarillo claro:

5 - UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 317 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 26.440$, $E_{1\%} = 820$.

Ejemplo 3

10 *Preparación de 2(4-trimetilsilanilmetoxi)bencilidenmalonato de dietilo según la ruta B*

15



20

25

Se añade clorometiltrimetilsilano (9,5 ml, 0,068 mol) gota a gota a lo largo de 30 minutos a una mezcla de parahidroxibenzalmalonato de dietilo (15 g, 0,056 mol) y carbonato de potasio (9,4 g, 0,068 mol) en 60 ml de DMF seca mantenida a 80°C y con rociado de nitrógeno. Se deja la mezcla a 120°C durante 2 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se vierte en agua helada. Se extrae la fase oleosa con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra, y se evapora el solvente a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF mediante una fase a 60°C bajo vacío de 2 mmHg. Se purifica el aceite marrón obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 7,1 g de fracciones limpias (rendimiento: 36%) del derivado del Ejemplo 3 en forma de un aceite viscoso amarillo claro:

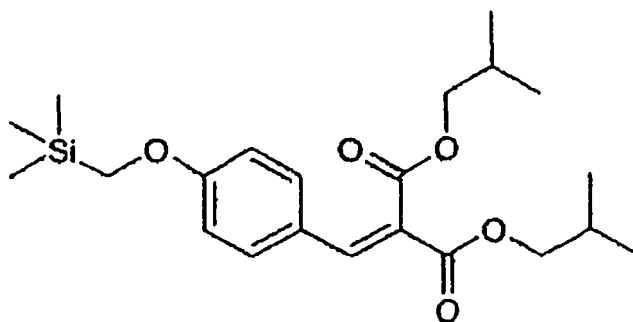
30

35 - UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 316 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 26.290$, $E_{1\%} = 750$.

Ejemplo 4

40 *Preparación de 2(4-trimetilsilanilmetoxi)bencilidenmalonato de diisobutilo según la ruta A*

45



50

55

Se someten 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (4,35 g, 0,02 mol) y malonato de diisobutilo (5,13 ml, 0,022 mol) en 10 ml de tolueno seco en presencia de 0,21 ml de piperidina y 0,13 g de ácido acético a reflujo durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 50 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite marrón obtenido (8,4 g) por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 90/10). Se recuperan 3,82 g de fracciones limpias (rendimiento: 45%) del derivado del Ejemplo 4 en forma de un aceite viscoso incoloro:

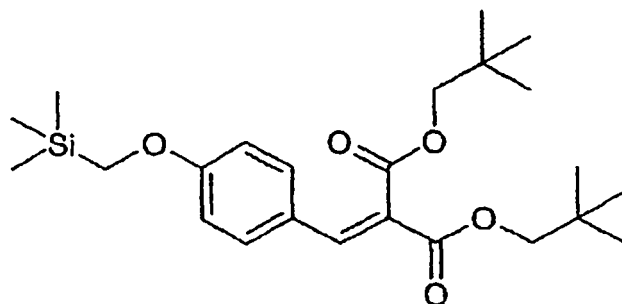
60

65

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 316 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 26.960$, $E_{1\%} = 663$.

Ejemplo 5

Preparación de 2(4-trimetilsilanilmetoxi)bencilidenmalonato de dineopentilo según la ruta A



a) Primera etapa: preparación de malonato de dineopentilo

Se someten a reflujo ácido malónico (40 g, 0,38 mol) y alcohol neopentílico (77,5 g, 0,88 mol) en 110 ml de tolueno en presencia de 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado durante 3 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca sobre sulfato de sodio. Tras la filtración y evaporación del solvente a vacío, se obtienen 88 g (rendimiento: 94%) de malonato de dineopentilo en forma de aceite incoloro y se usa sin mayor purificación en la siguiente etapa.

b) Segunda etapa: preparación del derivado del Ejemplo 5

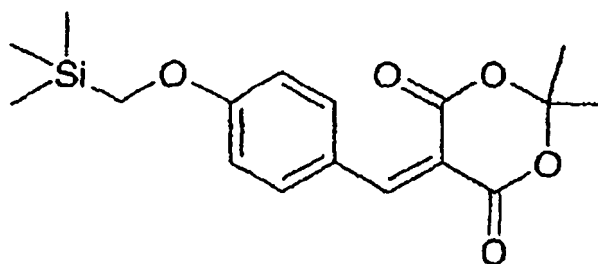
Se someten a reflujo 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (2 g, $9,6 \times 10^{-3}$ mol) y malonato de dineopentilo (2,6 g, $10,6 \times 10^{-3}$ mol) en 10 ml de tolueno seco en presencia de 8 mg de piperidina y 6 mg de ácido acético durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 50 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite marrón obtenido (4 g) por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 2,5 g de fracciones limpias (rendimiento: 60%) del derivado del Ejemplo 5 en forma de aceite viscoso incoloro. Este aceite cristaliza a lo largo del tiempo para dar cristales translúcidos:

- P.f. 60°C.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 317 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 25.730$, $E_{1\%} = 592$.

Ejemplo 6

Preparación de 2,2-dimetil-5-[4-(trimetilsilanilmetoxi)benciliden]-1,3-dioxano-4,6-diona según la ruta A



Se someten a reflujo 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (5 g, 0,024 mol) y malonato de isopropilideno (3,8 g, 0,0264 mol) en 10 ml de tolueno seco en presencia de 0,24 ml de piperidina y 0,14 g de ácido acético durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 50 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite amarillo obtenido (7,48 g) por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 3,64 g de fracciones limpias (rendimiento: 45% del derivado del Ejemplo 6 en forma de sólido amarillo:

ES 2 304 551 T3

- P.f. 84-86°C

- UV (etanol) $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 370 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{m\acute{a}x}} = 25.230$, $E_{1\%} = 756$.

5

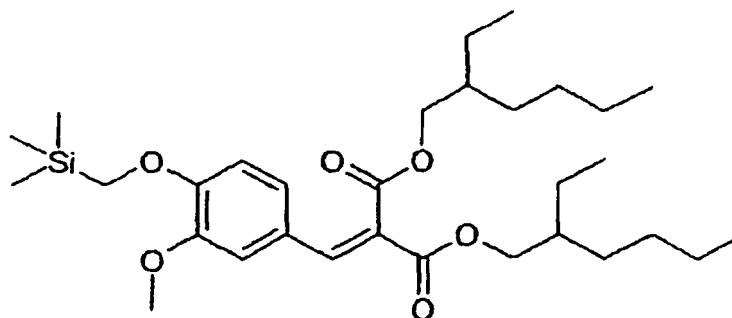
Ejemplo 7

Preparación de 2-[3-metoxi-4(trimetilsilanilmetoxi)enciliden]malonato de bis(2-etilhexilo) según la ruta A

10

15

20



25

a) *Primera etapa: preparación de 3-metoxi-4-trimetilsilanilmetoxibenzaldehído*

30

Se añade clorometiltrimetilsilano (36,7 g, 0,3 mol) gota a gota a lo largo de 10 minutos a una mezcla de vainillina (45,6 g, 0,3 mol) y carbonato de potasio (41,4 g, 0,3 mol) en 300 ml de DMF seca mantenida a 100°C y rociando con nitrógeno. Se deja la mezcla a 100°C durante 2 horas. Se filtra la mezcla de reacción y se separa el solvente del filtrado por destilación a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF mediante una etapa a 60°C bajo un vacío de 2 mmHg. Se obtienen 70 g de un jarabe rosa, que cristaliza. Tras recrystalización con una mezcla de etanol/agua 80/20, se obtienen 35,5 g (rendimiento: 50%) de 3-metoxi-4-trimetilsilanilmetoxibenzaldehído en forma de cristales blancos (p.f. 45°C), que se usan sin purificación en la siguiente etapa.

35

b) *Segunda etapa: preparación del derivado del Ejemplo 7*

40

Se someten a reflujo 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (5 g, 0,024 mol) y el derivado de la etapa anterior (7,6 g, 0,024 mol) en 10 ml de tolueno seco en presencia de 0,24 ml de piperidina y 0,14 g de ácido acético durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 50 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite amarillo obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 99/1). Se recuperan 7,8 g de fracciones limpias (rendimiento: 68%) del derivado del Ejemplo 7 en forma de un aceite amarillo claro:

45

- UV (etanol) $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 331 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{m\acute{a}x}} = 18.170$, $E_{1\%} = 331$.

50

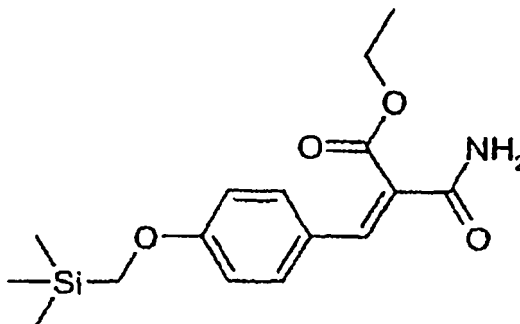
Ejemplo 8

Preparación de 2(aminocarbonil)-3-[4-(trimetilsilanilmetoxi)fenil]acrilato de etilo según la ruta A

55

60

65



ES 2 304 551 T3

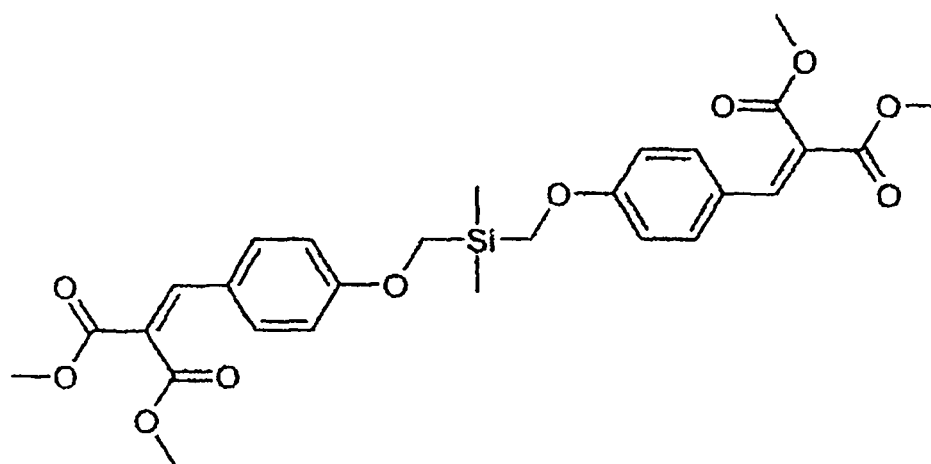
Se someten a reflujo 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (3 g, 0,015 mol) y monoamida de malonato de etilo (2,1 g, 0,016 mol) en 10 ml de tolueno seco en presencia de 0,24 ml de piperidina y 0,14 g de ácido acético durante 3 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en 50 ml de éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se cristaliza la goma amarilla obtenida con una mezcla de éter diisopropílico/heptano. Se obtienen 1,8 g (rendimiento: 37%) del derivado del Ejemplo 8 en forma de un sólido amarillo claro:

- p.f.. 77-8°C.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 314 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 24.270$, $E_{1\%} = 755$.

Ejemplo 9

Preparación de 2(4-[[[4-[3-metoxi-2(metoxi-carbonil)-3-oxoprop-1-enil]fenoxi]metil](dimetil)silil]-metoxi]benciliden)malonato de dimetilo según la ruta B



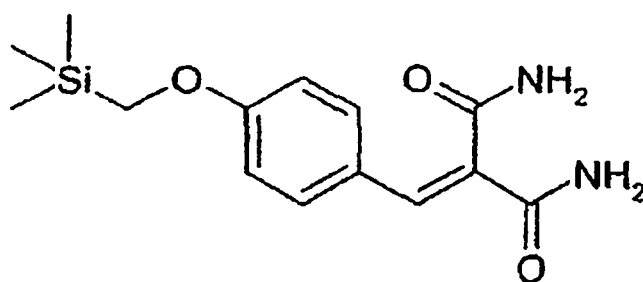
Se añade bis(clorometil)dimetilsilano (1,53 ml, 0,0105 mol) gota a gota a lo largo de 30 minutos a una mezcla de para-hidroxibenzalmalonato de dimetilo (5 g, 0,021 mol) y carbonato de potasio (2,9 g, 0,021 mol) en 15 ml de DMF seca mantenida a 60°C y rociando con nitrógeno. Se deja la mezcla a 60°C durante 2 horas. Se enfría la mezcla de reacción y se vierte en agua helada. Se extrae la fase oleosa con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF mediante una etapa a 60°C bajo un vacío de 2 mmHg. Se recristaliza el sólido obtenido con una mezcla etanol/agua 90/10. Se obtienen 5,2 g (rendimiento: 88%) del derivado del Ejemplo 9 en forma de un sólido beis claro:

- P.f. 103-104°C.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 316 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 50.270$, $E_{1\%} = 903$.

Ejemplo 10

Preparación de 2-[4-(trimetilsilanilmetoxi)-benciliden]malonamida según la ruta A



ES 2 304 551 T3

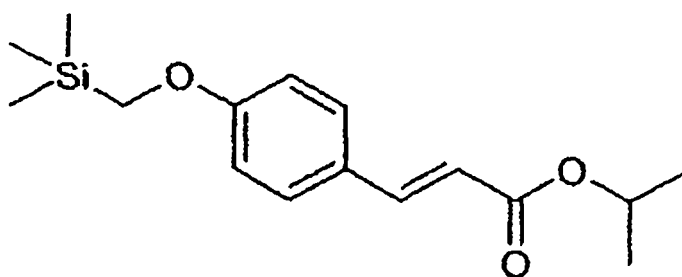
Se someten a reflujo 4-(trimetilsilanilmetoxi)benzaldehído (obtenido en la etapa 1 del Ejemplo 1) (10,4 g, 0,005 mol) y malonamida (5,5 g, 0,055 mol) en 20 ml de tolueno seco en presencia de 0,5 ml de piperidina y 0,3 g de ácido acético durante 3 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se lava la fase orgánica dos veces con agua. Se seca la fase orgánica sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Tras recristalización con etanol, se obtienen 7,2 g (rendimiento: 49%) del derivado del Ejemplo 10 en forma de un polvo de color blanco sucio:

- P.f. 163-164°C.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 310 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 20.350$, $E_{1\%} = 696$.

Ejemplo 11

Preparación de 2-(4-trimetilsilanilmetoxi)cinamato de isopropilo según la ruta B

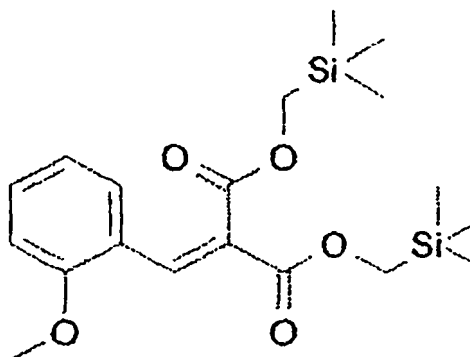


Se añade clorometiltrimetilsilano (0,4 ml, $2,42 \times 10^{-3}$ mol) a una mezcla de para-hidroxicinamato de isopropilo (0,5 g, $2,42 \times 10^{-3}$ mol) y carbonato de potasio (0,4 g, $2,86 \times 10^{-3}$ mol) en 5 ml de DMF seca mantenida a 80°C y rociando con nitrógeno. Se deja la mezcla a 120°C durante 1 hora. Se enfría la mezcla de reacción y se vierte en agua helada. Se extrae la fase acuosa con diclorometano. Se lava la fase orgánica dos veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se eliminan las trazas finales de DMF mediante una etapa a 60°C bajo un vacío de 2 mmHg. Se purifica el aceite marrón obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recuperan 360 mg de fracciones limpias (rendimiento: 51% del derivado del Ejemplo 11 en forma de un aceite viscoso amarillo claro:

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 310 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 20.800$, $E_{1\%} = 711$.

Ejemplo 12

Preparación de 2-(2-metoxibenciliden)malonato de di(metiltrimetilsilano) según la ruta C



a) *Primera etapa: preparación de malonato de di(metiltrimetilsililo)*

Se someten a reflujo ácido malónico (8,3 g, 0,079 mol) e hidroximetiltrimetilsilano (18,35 g, 0,176 mol) en 50 ml de tolueno en presencia de 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado durante 3 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada (3,1 ml) azeotrópicamente. Se lava la fase orgánica dos veces con

ES 2 304 551 T3

agua y se seca sobre sulfato de sodio. Tras la filtración, la evaporación del solvente a vacío y la destilación a vacío (p.e. 73-75°C a 0,15 mbar), se obtienen 19,6 g (rendimiento: 90%) de malonato de di(metiltrimetilsililo) en forma de un aceite incoloro.

5 b) Segunda etapa: preparación del derivado del Ejemplo 12

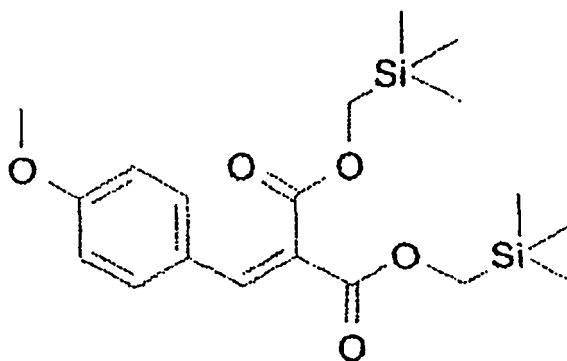
Se someten a reflujo 2-metoxibenzaldehído (0,98 g, $7,2 \times 10^{-3}$ mol) y malonato de di(metiltrimetilsililo) (2 g, $7,23 \times 10^{-3}$ mol) en 8 ml de tolueno seco en presencia de 6 mg de piperidina y 5 mg de ácido acético durante 5 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica dos veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite marrón obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 95/5). Se recogen 2,1 g de fracciones limpias (rendimiento: 74%) del derivado del Ejemplo 12 en forma de un aceite viscoso incoloro:

15 - UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 325$ nm, $\varepsilon_{\text{máx}} = 7.420$, $E_{1\%} = 188$.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 274$ nm, $\varepsilon_{\text{máx}} = 10.810$, $E_{1\%} = 274$.

20 Ejemplo 13

Preparación de 2-(4-metoxibenciliden)malonato de di(metiltrimetilsililano) según la ruta C



45 Se someten a reflujo 4-metoxibenzaldehído (12,3 g, 0,03 mol) y malonato di(metiltrimetilsililo) (25 g, 0,09 mol) en 40 ml de tolueno seco en presencia de 0,9 ml de piperidina y 0,5 ml de ácido acético durante 4 horas en un reactor equipado con un aparato Dean-Stark. Se elimina el agua formada azeotrópicamente. Se enfría la mezcla y se elimina el tolueno por destilación. Se recoge la mezcla de reacción en éter diisopropílico. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra y se evapora el solvente a vacío. Se recristaliza el sólido obtenido con isopropanol para obtener 25,1 g (rendimiento: 71%) del derivado del Ejemplo 13 en forma de un polvo blanco:

50 - P.f.: 86°C.

- UV (etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 313$ nm, $\varepsilon_{\text{máx}} = 25.770$, $E_{1\%} = 653$.

55

60

65

Ejemplos de composición

	Nombre químico	Ejemplo A P/P (%)	Ejemplo B P/P (%)
5			
10	Mezcla de monoestearato de glicero- rilo/estearato de polietilengli- col (100 OE) (Simulsol 165 - SE- PPIC)	1	1
15	Ácido esteárico (Stearine TP 1200 Pastilles - Stéarinerie Dubois)	1,5	1,5
20	Polidimetilsiloxano (200 Fluid 350 CS - Dow Corning)	0,5	0,5
25	Alcohol cetílico (Lanette 16 NF - Cognis)	0,5	0,5
30	Mezcla de cetearilglucósido/alco- hol cetilestearílico (Montanov 68 - SEPPIC)	2	2
35	Benzoato de alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (Fin- solv TN - Witco)	10	10
40	2(4-Trimetilsilanilmetoxi)benci- lidenmalonato de dimetilo según el Ejemplo 1 ó 2	0,5	5
45	Glicerol	5	5
50	Goma xantano (Keltrol T - CP Kel- co)	0,2	0,2
55	Copolímero de ácido acrílico en- trecruzado/acrilatos de alquilo C ₁₀ -C ₃₀ (Pemulen TR1 - Noveon)	0,2	0,2
	Isohexadecano (Isohexadecane - BP)	1	1
	Agente conservante	1	1
	Trietanolamina	0,65	0,65
	Agua desmineralizada	cs 100	cs 100

60 **Protocolo de fabricación**

Se pesa la fase grasa en un vaso de precipitados. Se pesa la fase acuosa en el vaso de precipitados final. Se calientan las dos fases en un baño de agua (80°C). Se agita la fase acuosa y se vierte la fase grasa lentamente sobre la fase acuosa. Se emulsiona la mezcla con agitación vigorosa (~ 1.000 rpm). Se introduce el espesante y se continúa agitando durante 15 a 20 minutos. A aproximadamente 30°C, se neutraliza la formulación y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

ES 2 304 551 T3

Medición de la eficacia fotoprotectora (FPS)

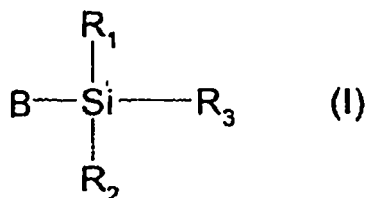
Se evalúa la eficacia de estas composiciones *in vitro* usando un espectrorradiómetro SPF 290 vendido por la compañía Optometrics y según el método de Diffey-Robson sobre una placa de cuarzo más Transporo:

Los Factores de protección solar (FPS) obtenidos son:

Composiciones	SPF
Ejemplo A	2,3 ± 0,2
Ejemplo B	9,7 ± 0,7

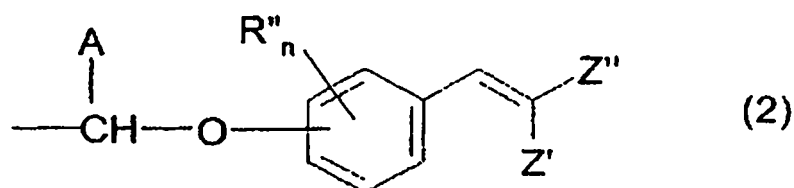
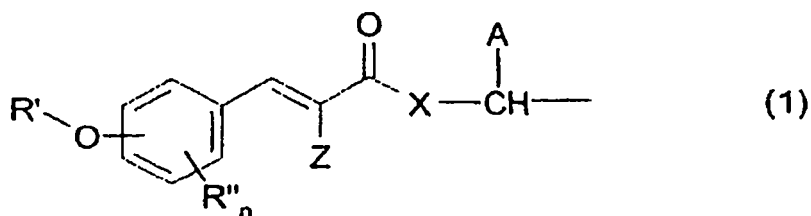
REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética o dermatológica para fotoprotoger materias queratínicas, **caracterizada** por contener, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un compuesto metiltrialquilsilano correspondiente a la fórmula (I) siguiente:



donde:

- B representa un grupo cromofórico correspondiente a cualquiera de las fórmulas (1) y (2) siguientes:



- R₁ y R₂, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, eventualmente halogenado o que contiene un doble enlace o un triple enlace, o un radical fenilo o bencilo;

- R₃ representa un radical R₁ o R₂ o un grupo B;

- n es un número entero de 0 a 3, inclusive;

- X representa -O- o -NR₅-;

- A representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado o un grupo SiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B;

- los radicales R' representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un grupo Si(CH₃)₃;

- los radicales R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un radical alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, formando R'' posiblemente, junto con un R'' o OR' adyacente, un grupo alquilendioxo en el que el grupo alquilideno contiene uno o dos átomos de carbono, o un grupo -OSi(CH₃)₃;

- Z, Z' y Z'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, un grupo -(C=O)R₄, -(C=O)OR₄, -SO₂R₅, -(C=O)NR₆R₇, -CN o (C=O)XCHASiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B; con la condición de que:

(i) al menos uno de los radicales Z' y Z'' sea distinto de hidrógeno y

ES 2 304 551 T3

(ii) cuando Z' representa -SO₂R₅, entonces Z'' sea distinto de un grupo -CN;

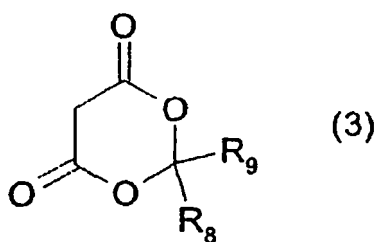
- R₄ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado;

5 - R₅ representa un radical alquilo C₁-C₂₀ o un grupo arilo C₆-C₁₂;

- R₆ y R₇, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;

- Z' y Z'' pueden también formar juntos un ácido de Meldrum de la fórmula (3) siguiente:

10



15

20

donde

25 - R₈ y R₉, que pueden ser idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; R₈ y R₉ pueden también formar juntos un anillo C₅-C₁₂.

2. Composición según la Reivindicación 1, que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (1) y donde se satisfacen las siguientes características:

30 - R₁, R₂ y R₃ representan un alquilo C₁-C₄ y más particularmente simultáneamente metilo;

- Z representa hidrógeno, COOR₄ donde R₄ representa un alquilo C₁-C₈ y más particularmente metilo, CN o -(C=O)XCHASiR₁R₂R₃;

35 - A representa un átomo de hidrógeno;

- X representa O o NH;

40 - n = 0;

- R' representa un radical alquilo C₁-C₄ y más particularmente metilo.

3. Composición según la Reivindicación 2, que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (1) y donde se satisfacen las siguientes características:

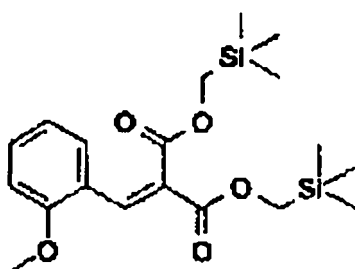
45

- cuando Z representa COOR₄, entonces R₄ representa metilo;

- R₁, R₂ y R₃ representan simultáneamente metilo.

50 4. Composición según la Reivindicación 2, donde el compuesto de fórmula (I) es seleccionado entre los siguientes compuestos:

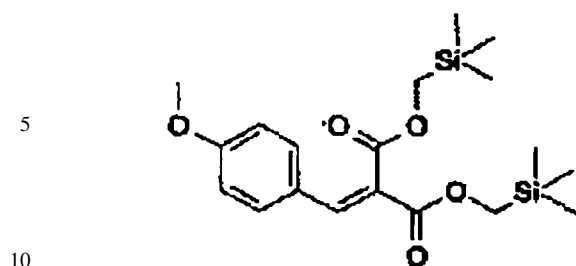
55



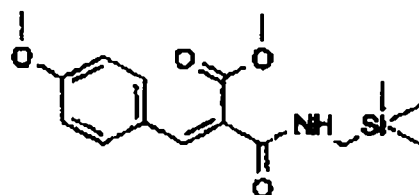
60

(compuesto a)

65

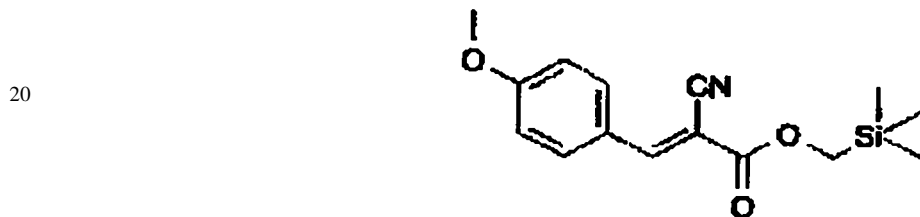


(compuesto b)



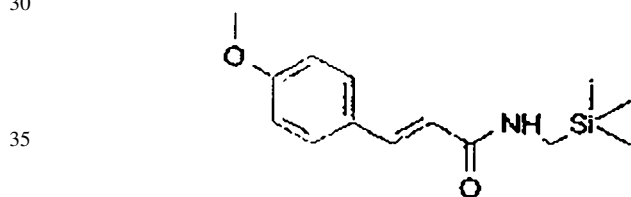
(compuesto c)

15

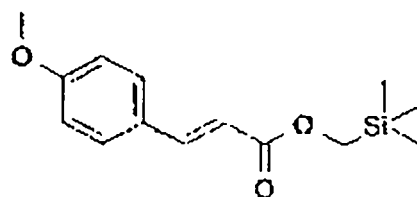


(compuesto d)

30



(compuesto e)



(compuesto f)

40

5. Composición según la Reivindicación 1, que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (2) y donde se satisfacen las características siguientes:

45

- A representa un átomo de hidrógeno;
- R_1 y R_2 representan un alquilo C_1-C_4 ;
- $n = 0$ ó 1 , donde, cuando $n = 1$, R'' representa un radical alcoxi C_1-C_4 ;
- Z' y Z'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado entre:
 - 1) $-(C=O)OR_4$, donde R_4 representa un alquilo C_1-C_8 ;
 - 2) $-(C=O)NH_2$;
 - 3) $-CN$;
 - 4) un grupo de fórmula (3) donde R_8 y R_9 representan un alquilo C_1-C_4 .

55

60

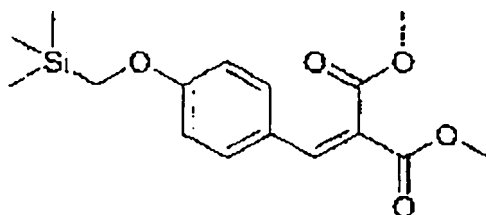
6. Composición según la Reivindicación 5, donde se satisfacen las características siguientes:

65

- R_1 y R_2 representan simultáneamente metilo;
- cuando Z' y Z'' forman un grupo de fórmula (3), entonces R_8 y R_9 representan metilo;
- cuando $n = 1$, entonces R'' representa metoxi.

7. Composición según la Reivindicación 5, que contiene al menos un compuesto de fórmula (I) donde B corresponde a la fórmula (2) seleccionada entre los siguientes compuestos:

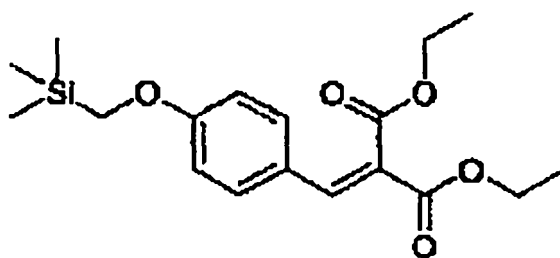
5



10

(compuesto g)

15

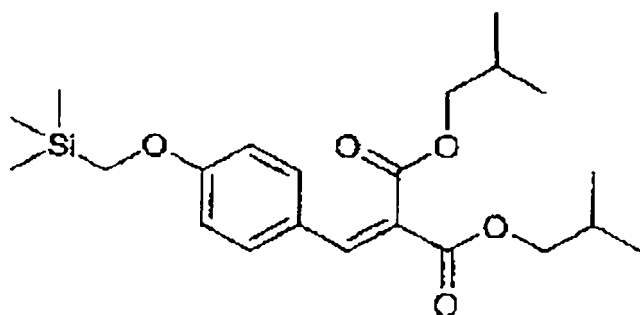


20

25

(compuesto h)

30



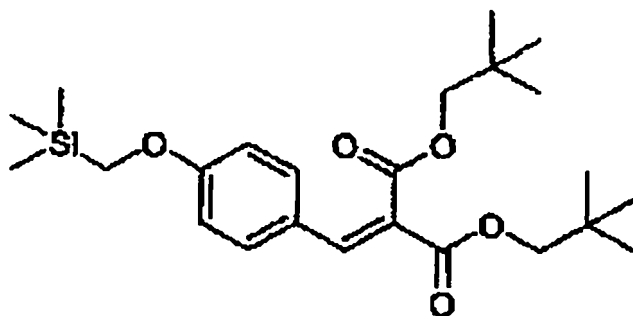
35

40

45

(compuesto i)

50



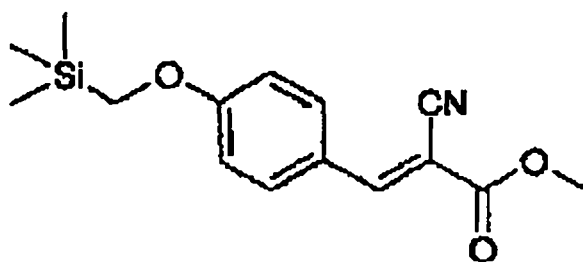
55

60

65

(compuesto j)

5

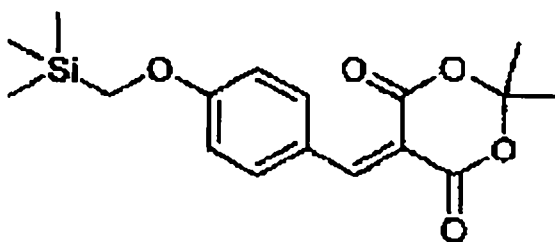


10

(compuesto k)

15

20

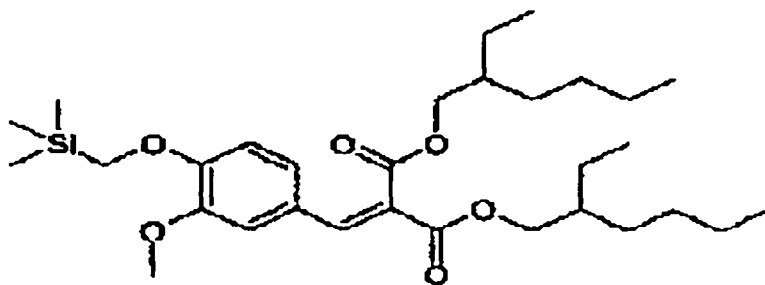


25

(compuesto l)

30

35



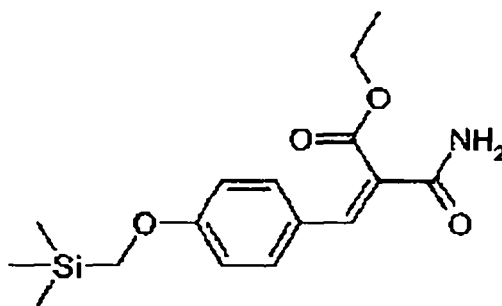
40

45

(compuesto m)

50

55



60

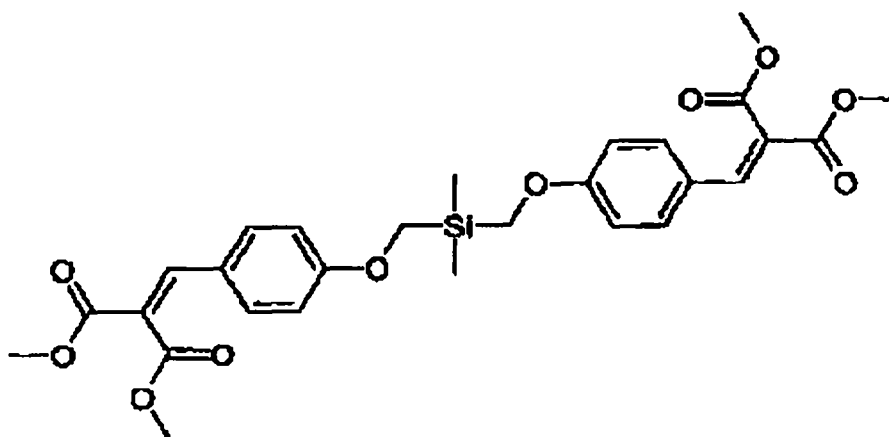
(compuesto n)

65

5

10

15

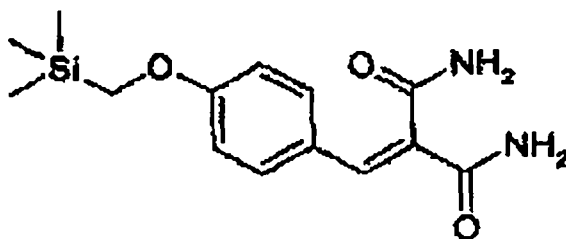


20

(compuesto o)

25

30



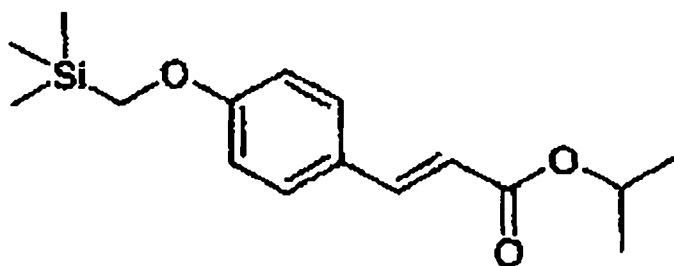
35

(compuesto p)

40

45

50



(compuesto q)

55

8. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por estar presente el compuesto de fórmula (I) en la composición en un contenido que varía del 0,01% al 20% en peso en relación al peso total de la composición y preferiblemente del 0,1% al 10% en peso en relación al peso total de la composición.

60

9. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por estar dicho soporte cosméticamente aceptable en forma de una emulsión de aceite-en-agua o de agua-en-aceite.

65

10. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** por contener también uno o más agentes filtrantes orgánicos o minerales adicionales activos en el UVA y/o activos en el UVB.

11. Composición según la Reivindicación 10, **caracterizada** por seleccionar dichos agentes filtrantes orgánicos adicionales entre antranilatos, derivados cinámicos, derivados de dibenzoilmetano, derivados salicílicos, derivados de alcanfor, derivados de triazina, derivados de benzofenona, derivados de β,β -difetilacrilato, derivados de benzotriazol, derivados de benzalmalonato, derivados de bencimidazol, imidazolinas, derivados de bisbenzazolilo, derivados del áci-

ES 2 304 551 T3

do p-aminobenzoico (PABA), derivados de metilenbis(hidroxifenilbenzotriazol), derivados de benzoxazol, polímeros filtrantes y siliconas filtrantes, dímeros derivados de α -alquilestireno, 4,4-diarilbutadienos y sus mezclas.

5 12. Composición según la Reivindicación 11, **caracterizada** por seleccionar dichos agentes filtrantes orgánicos adicionales entre

Salicilato de etilhexilo,

10 Metoxicinamato de etilhexilo,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

15 Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

20 Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

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

25 4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

30 Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

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

Anisotriazina,

35 Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

40 Metilenbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,

Drometrisol trisiloxano,

Polisilicona-15,

45 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

50 y sus mezclas.

13. Composición según la Reivindicación 10, **caracterizada** por el hecho de que los agentes filtrantes minerales adicionales son pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos revestidos o sin revestir.

55 14. Composición según la Reivindicación 13, **caracterizada** por seleccionar dichos pigmentos o nanopigmentos entre óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de zirconio y óxido de cerio y sus mezclas, los cuales pueden estar revestidos o sin revestir.

60 15. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** por incluir también al menos un agente para broncear y/u oscurecer artificialmente la piel.

65 16. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada** por contener también al menos un adyuvante seleccionado entre sustancias grasas, solventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, suavizantes, humectantes, antioxidantes, hidratantes, agentes descamantes, capturadores de radicales libres, agentes anti-polución, agentes antibacterianos, agentes antiinflamatorios, agentes despigmentantes, agentes propigmentantes, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, antiespumantes, repelentes de insectos, fragancias, agentes conservantes, surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, antagonistas de la sustancia P, antagonistas de la sustancia CGRP, rellenanates, pigmentos, polímeros, propulsores y agentes acidificantes o alcalinizantes.

ES 2 304 551 T3

17. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** por ser una composición para proteger la epidermis humana o una composición antisolar y por estar en forma de dispersión vesicular no iónica, de emulsión, en particular de emulsión de tipo aceite-en-agua, de crema, de leche, de gel, de gel-crema, de suspensión, de dispersión, de aceite, de polvo, de tubo sólido, de espuma o de spray.

18. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** por ser una composición de maquillaje para las pestañas, las cejas, las uñas o la piel y por estar en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, o en forma de emulsión, de suspensión o de dispersión.

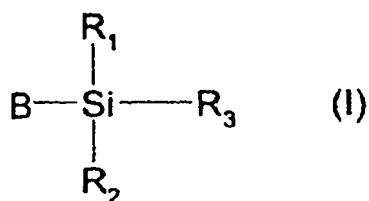
19. Composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** por ser una composición para proteger el cabello frente a los rayos ultravioletas y por estar en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión vesicular no iónica.

20. Uso de un compuesto de silano de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en una composición cosmética o dermatológica, como agente para filtrar la radiación UV.

21. Uso de un compuesto de silano de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en una composición cosmética, como agente para controlar la variación de color de la piel causada por la radiación UV.

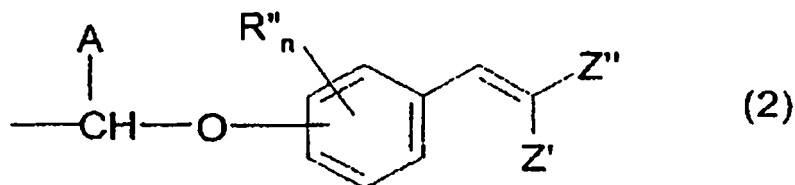
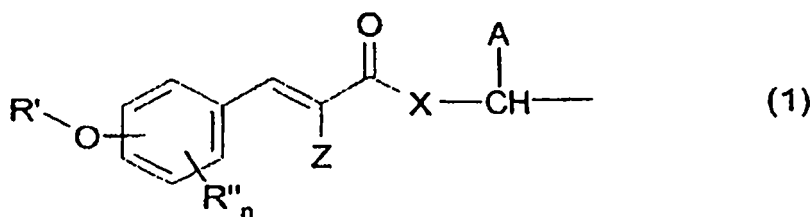
22. Uso de un compuesto de silano de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, como agente para fotoestabilizar polímeros o cristales sintéticos.

23. Compuesto de metiltrialquilsilano correspondiente a la fórmula (I) siguiente:



donde:

- B representa un grupo cromofórico correspondiente a cualquiera de las fórmulas (1) y (2) siguientes:



- R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado, eventualmente halogenado o que contiene un doble enlace o un triple enlace, o un radical fenilo o bencilo;

- R_3 representa un radical R_1 o R_2 o un grupo B;

- n es un número entero de 0 a 3, inclusive;

- X representa -O- o - NR_5 -;

ES 2 304 551 T3

- A representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado o un grupo SiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B;

5 - los radicales R' representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un grupo Si(CH₃)₃;

10 - los radicales R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o un radical alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, formando R'' posiblemente, junto con un R'' o OR' adyacente, un grupo alquilendioxi en el que el grupo alquideno contiene uno o dos átomos de carbono, o un grupo -OSi(CH₃)₃;

15 - Z, Z' y Z'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, un grupo -(C=O)R₄, -(C=O)OR₄, -SO₂R₅, -(C=O)NR₆R₇, -CN o (C=O)XCHASiR₁R₂R₃ en el que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados antes indicados, a condición de que R₃ sea distinto de B; con la condición de que:

(i) al menos uno de los radicales Z' y Z'' sea distinto de hidrógeno y

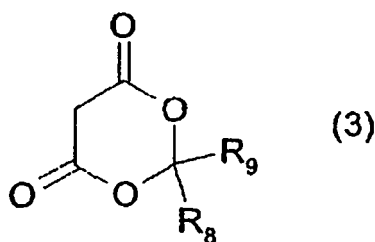
20 (ii) cuando Z' representa -SO₂R₅, entonces Z'' sea distinto de un grupo -CN;

- R₄ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado;

- R₅ representa un radical alquilo C₁-C₂₀ o un grupo arilo C₆-C₁₂;

25 - R₆ y R₇, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄;

- Z' y Z'' pueden también formar juntos un ácido de Meldrum de la fórmula (3) siguiente:



40 donde

- R₈ y R₉, que pueden ser idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; R₈ y R₉ pueden también formar juntos un anillo C₅-C₁₂; a excepción del 2-ciano-3(4-metoxifenil)acrilato de trimetilsilanilmetilo y de la (E)-N-[bis-(trimetilsilil)metil]-3(4-metoxifenol)-N-(fenilmetil)-2-propenamida.

45 24. Compuesto según la Reivindicación 23, donde B corresponde a la fórmula (1) y donde se satisfacen las siguientes características:

50 - R₁, R₂ y R₃ representan un alquilo C₁-C₄ y más particularmente simultáneamente metilo;

- Z representa hidrógeno, COOR₄ donde R₄ representa un alquilo C₁-C₈ y más particularmente metilo, CN o -(C=O)XCHASiR₁R₂R₃;

55 - A representa un átomo de hidrógeno;

- X representa O o NH;

- n = 0;

60 - R' representa un radical alquilo C₁-C₄ y más particularmente metilo.

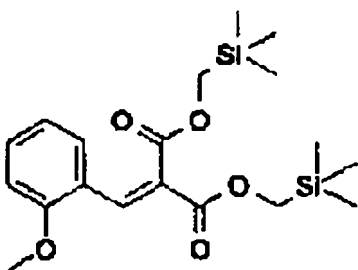
25. Compuesto según la Reivindicación 24, donde se satisfacen las siguientes características:

65 - cuando Z representa COOR₄, entonces R₄ representa metilo;

- R₁, R₂ y R₃ representan simultáneamente metilo.

26. Compuesto según la Reivindicación 24, seleccionado entre el grupo consistente en:

5

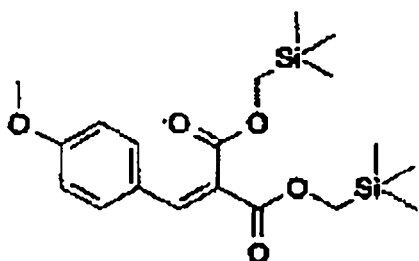


10

(compuesto a)

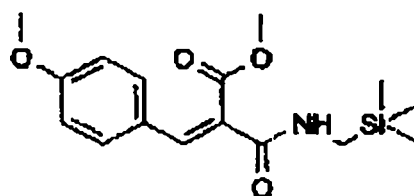
15

20



(compuesto b)

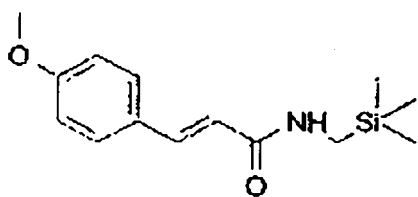
25



(compuesto c)

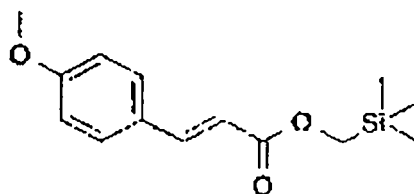
30

35



(compuesto e)

40



(compuesto f)

27. Compuesto según la Reivindicación 23, donde B corresponde a la fórmula (2) y donde se satisfacen las siguientes características:

45

- A representa un átomo de hidrógeno;
- R₁ y R₂ representan un alquilo C₁-C₄;
- n = 0 ó 1, donde, cuando n = 1, R'' representa un radical alcoxi C₁-C₄;
- Z' y Z'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado entre:
 - 1) -(C=O)OR₄, donde R₄ representa un alquilo C₁-C₈;
 - 2) -(C=O)NH₂;
 - 3) -CN;
 - 4) un grupo de fórmula (3) donde R₈ y R₉ representan un alquilo C₁-C₄.

55

60

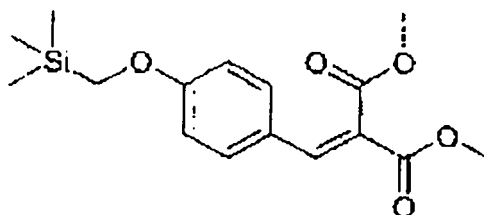
28. Compuesto según la Reivindicación 27, donde se satisfacen las siguientes características:

65

- R₁ y R₂ representan simultáneamente metilo;
- cuando Z' y Z'' forman un grupo de fórmula (3), entonces R₈ y R₉ representan metilo;
- cuando n = 1, entonces R'' representa metoxi.

29. Compuesto según la Reivindicación 27, seleccionado entre las siguientes moléculas:

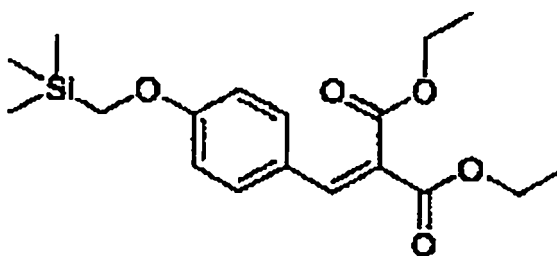
5



10

(compuesto g)

15

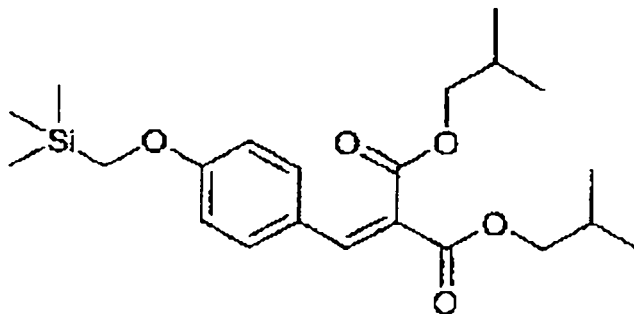


20

25

(compuesto h)

30



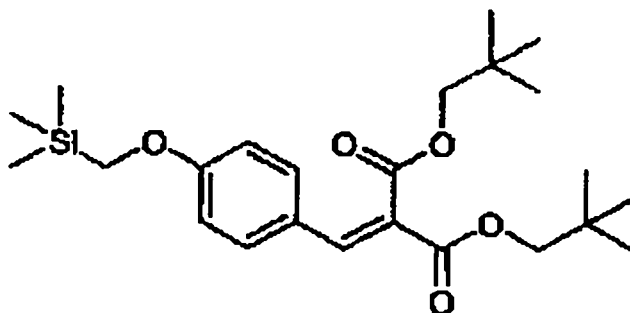
35

40

45

(compuesto i)

50



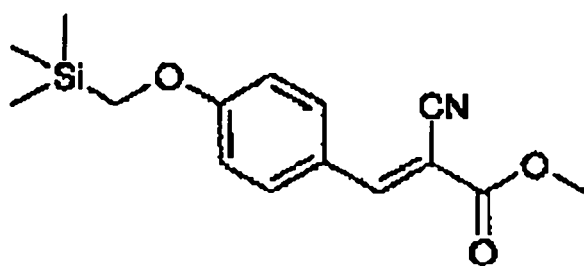
55

60

65

(compuesto j)

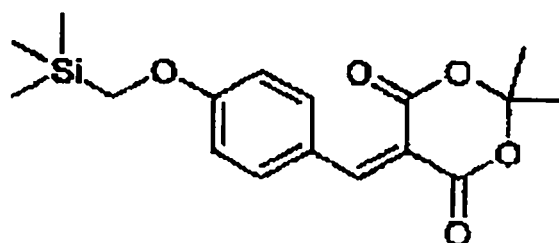
5



10

(compuesto k)

15

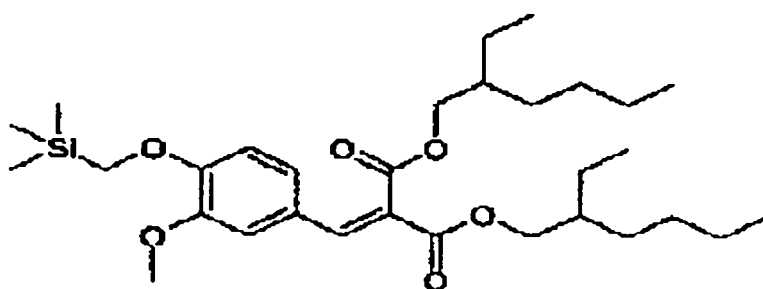


20

25

(compuesto l)

30



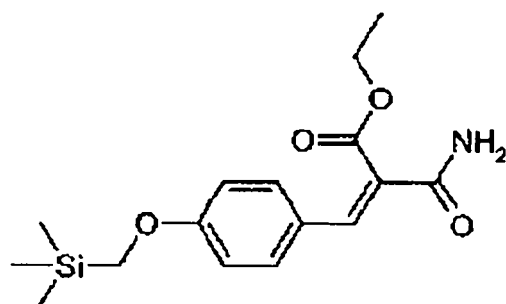
35

40

(compuesto m)

45

50



55

60

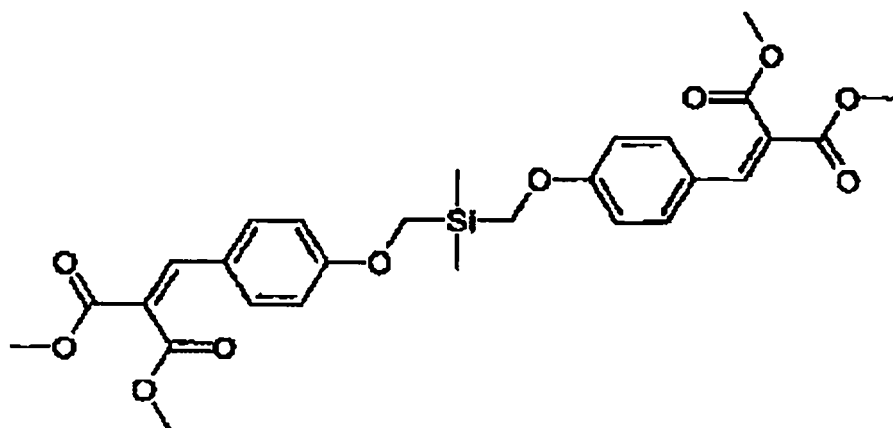
(compuesto n)

65

5

10

15

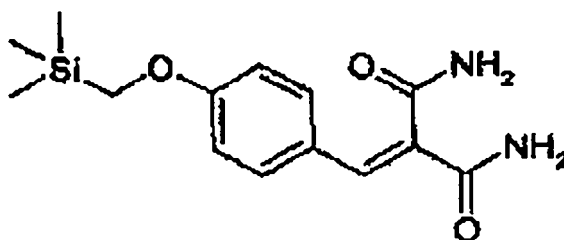


20

(compuesto o)

25

30

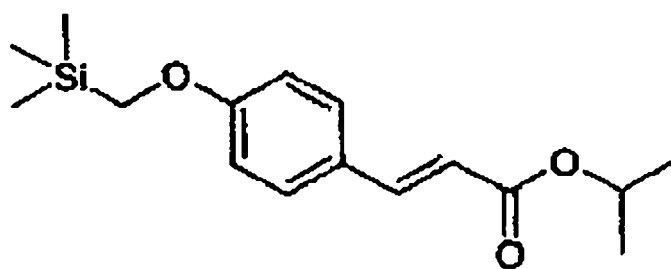


35

(compuesto p)

40

45



50

(compuesto q)

55

60

65