



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 595**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/08** (2006.01)

**A61K 8/18** (2006.01)

**C08G 77/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05798554 .1**

96 Fecha de presentación : **24.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1885730**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Derivados silánicos de sulfona merocianina, composiciones fotoprotectoras que los contienen; sus utilizaciones como filtros UVA.**

30 Prioridad: **20.09.2004 FR 04 52093**  
**29.09.2004 US 613967 P**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.09.2009**

72 Inventor/es: **Richard, Hervé**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.09.2009**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 325 595 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

Derivados silánicos de sulfona merocianina, composiciones fotoprotectoras que los contienen; sus utilidades como filtros UVA.

La presente invención se relaciona con nuevos compuestos silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina, así como con sus utilidades en cosmética como filtros UVA largos.

La presente invención se relaciona igualmente con composiciones cosméticas de uso tópico, en particular destinadas a la fotoprotección de la piel y/o del cabello, que contienen una cantidad eficaz de al menos un derivado o una mezcla de derivados silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina.

Se sabe que las radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceamiento de la epidermis humana y que las radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 280 y 320 nm conocidas bajo la denominación de radiaciones UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas, que pueden perjudicar el desarrollo del bronceado natural.

Se sabe igualmente que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceamiento de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de ésta, especialmente en el caso de una piel sensible y/o continuamente expuesta a la radiación solar. Los rayos UV-A conllevan, en particular, una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas, que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en determinados sujetos, y pueden incluso ser el origen 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. Se entiende por factor de protección solar la razón del tiempo de irradiación necesario para alcanzar el umbral eritematogénico en presencia del filtro estudiado con respecto al tiempo de irradiación necesario para alcanzar este mismo umbral en ausencia de filtro.

Se han propuesto hasta la fecha numerosos compuestos orgánicos destinados a la protección contra la radiación UV-A y/o UV-B de la piel.

La mayoría de ellos son compuestos aromáticos absorbentes de la radiación UV en la zona comprendida entre 280 nm y 315 nm, o en la zona comprendida entre 315 nm y 400 nm y más allá, o bien en el conjunto de estas dos zonas. Se formulan más frecuentemente en composiciones antisolares que se presentan en forma de emulsiones de aceite-en-agua o agua-en-aceite. Los filtros orgánicos, generalmente lipófilos o hidrófilos, están presentes en forma disuelta, en una u otra de estas fases, en cantidades apropiadas para obtener el factor de protección solar (FPS) buscado.

Aparte de su poder filtrante de la radiación solar, los compuestos fotoprotectores buscados deben igualmente presentar buenas propiedades cosméticas y una buena solubilidad en los solventes habituales y en particular en los cuerpos grasos, tales como los aceites y las grasas, así como una buena resistencia al agua y a la transpiración (remanencia) y una muy buena fotoestabilidad.

Entre todos los compuestos preconizados a este efecto, se pueden citar especialmente la familia de filtros particularmente interesante constituida por derivados de merocianinas carbonados descrita en la patente EE.UU. 4.195.999 o en la solicitud WO 2004/006878. Estos compuestos presentan muy buenas propiedades filtrantes en el UV-A largo, pero poseen una solubilidad poco satisfactoria en los solventes orgánicos habituales y especialmente en los cuerpos grasos, tales como los aceites, y una fotoestabilidad sobre ciertas familias de merocianinas no satisfactoria.

Se conocen igualmente derivados silánicos o siloxánicos de fenilsulfona acrilonitrilo por la solicitud EP 1.371.654, así como sus utilidades como filtros UVA. Las solicitudes de patente EE.UU. 2004/0059119 y EE.UU. 2002/0081271 describen igualmente derivados siliconados con función benzotriazol en formulaciones solares.

La solicitante ha descubierto de manera sorprendente una nueva familia de derivados silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina que presentan buenas propiedades filtrantes en el UV-A largo y una muy buena solubilidad en los solventes orgánicos habituales, así como excelentes propiedades cosméticas con respecto a las merocianinas de la solicitud WO 2004/006878.

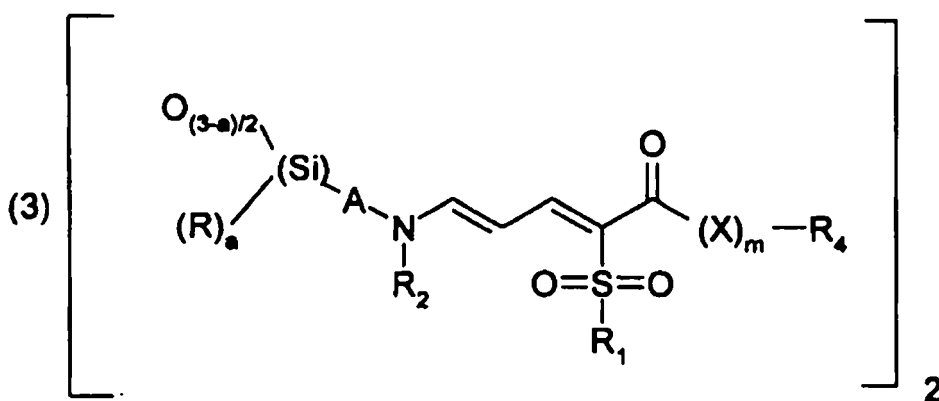
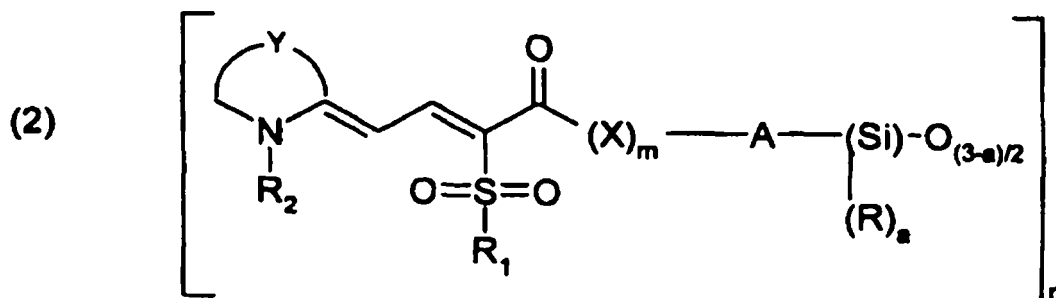
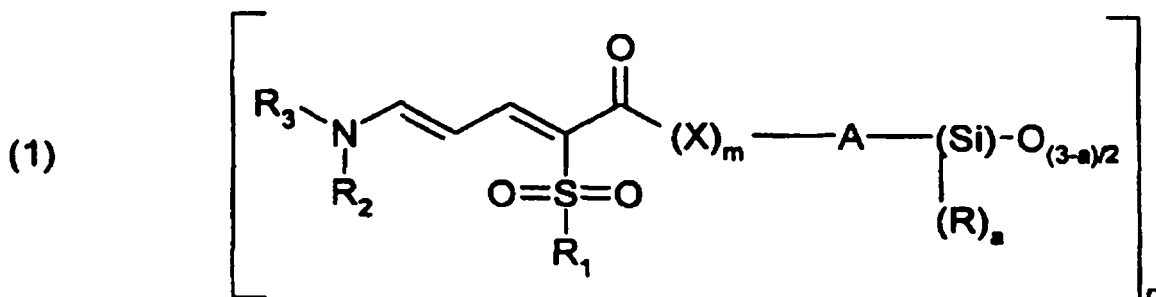
La invención se relaciona con una nueva familia de derivados silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina, que se definirá más adelante con detalle.

La invención se relaciona igualmente con una composición cosmética o dermatológica, destinada a la fotoprotección de las materias queratínicas, que contiene en un medio fisiológicamente aceptable al menos un compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina, que se definirá más adelante con detalle.

Se entiende por “medio fisiológicamente aceptable”, un medio no tóxico y susceptible de ser aplicado sobre la piel, los labios, el cabello, las pestañas, las cejas o las uñas. La composición de la invención puede constituir especialmente una composición cosmética o dermatológica.

Otros objetos aparecerán a la luz de la descripción.

Los compuestos según la presente invención son seleccionados entre los que responden a una u otra de las fórmulas (1), (2) o (3) siguientes:



donde:

m = 0 ó 1;

X = representa -O-, -NR<sub>5</sub>- o -SO<sub>2</sub>NH-, donde R<sub>5</sub> representa hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

Y es un radical divalente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> eventualmente substituido por radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o que contienen átomos -O- o -S-, o por un grupo -NR<sub>1</sub>;

los R, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y eventualmente halogenado, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

a = 0 a 3;

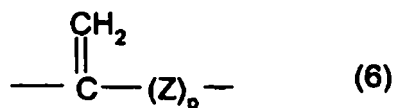
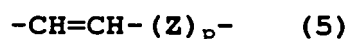
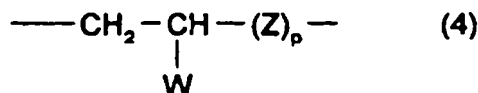
R<sub>1</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y eventualmente halogenado o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>;

## ES 2 325 595 T3

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan H, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substituido por grupos alquilo o alcoxi, y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno o -NH-, teniendo en cuenta el hecho de que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> no pueden representar juntos un átomo de hidrógeno;

R<sub>4</sub> es un grupo alquilo divalente;

A es un radical divalente seleccionado entre metileno, etileno o un grupo que responde a una de las fórmulas (4), (5) o (6) siguientes:



donde Z es un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente substituido por un radical hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado;

W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado;

p es 0 ó 1;

n = 1 a 4 y, en el caso en el que n = 2, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> son un grupo alquilo divalente, o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno o -NH-.

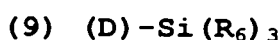
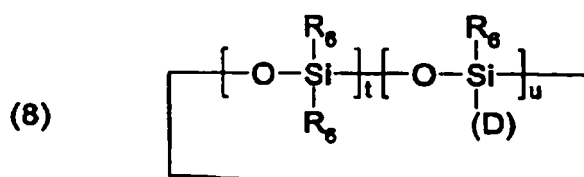
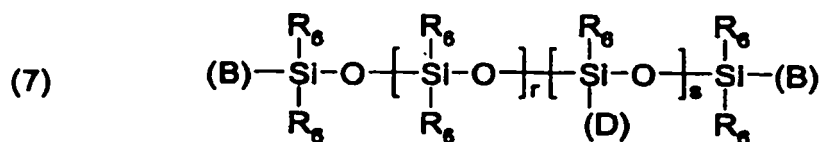
Los compuestos de las fórmulas (1), (2) y (3) pueden estar presentes en las formas isoméricas E,E-, E,Z- o Z,Z-.

Además de las unidades de fórmula -A-(Si)(R)<sub>a</sub>(O)<sub>(3-a)/2</sub>, el organosiloxano puede llevar unidades de fórmula (R)<sub>b</sub>-(Si)(O)<sub>(4-b)/2</sub> en las cuales:

R tiene el mismo significado que en las fórmulas (1) a (3);

b = 1, 2 ó 3.

Preferiblemente, los grupos -(Si)(R)<sub>a</sub>(O)<sub>(3-a)/2</sub> pueden ser representados por las fórmulas (7), (8) o (9) siguientes:



donde:

(D) es un enlace entre la cadena siliconada y el grupo A de los cromóforos de las fórmulas (1) a (3);

los  $R_6$ , idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales alquilo lineales o ramificados  $C_1$ - $C_{30}$ , fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililo, siendo al menos un 80% en número de los radicales  $R_6$  metilo;

los (B), idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales  $R_6$  y el radical A;

r es un número entero comprendido entre 0 y 200 inclusive y s es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y si  $s = 0$ , al menos uno de los dos símbolos (B) designa A;

u es un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive y t es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que  $t + u$  es igual o superior a 3.

En las fórmulas (1) a (3) anteriores, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y seleccionados especialmente en el seno de los 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.

En las fórmulas (1) a (3) anteriores, los radicales arilo son preferiblemente fenilo o toliilo.

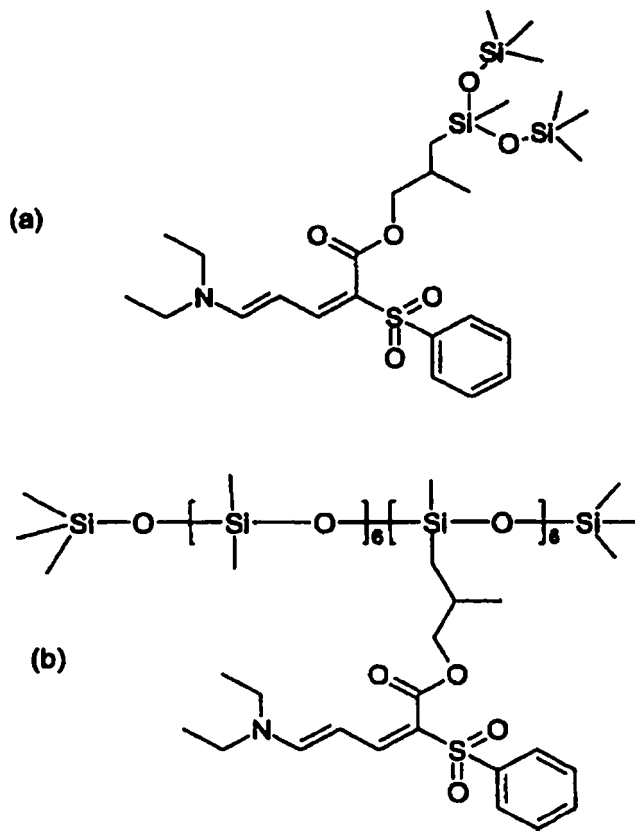
Y es más particularmente un grupo de átomos cuyo resultado reside en la formación de un anillo de oxazolidina, de un anillo de pirrolidina, de un anillo de tiazolidina o de un biciclo de indolina.

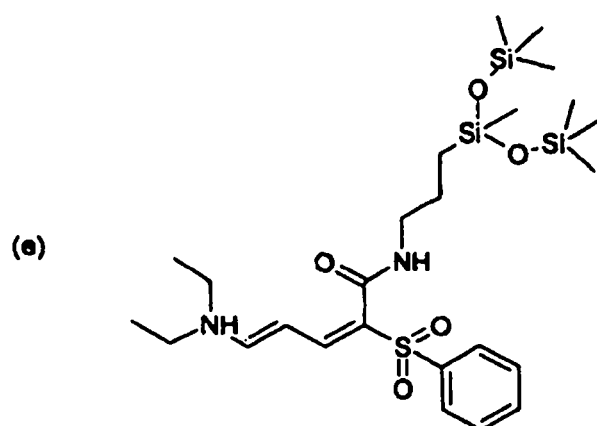
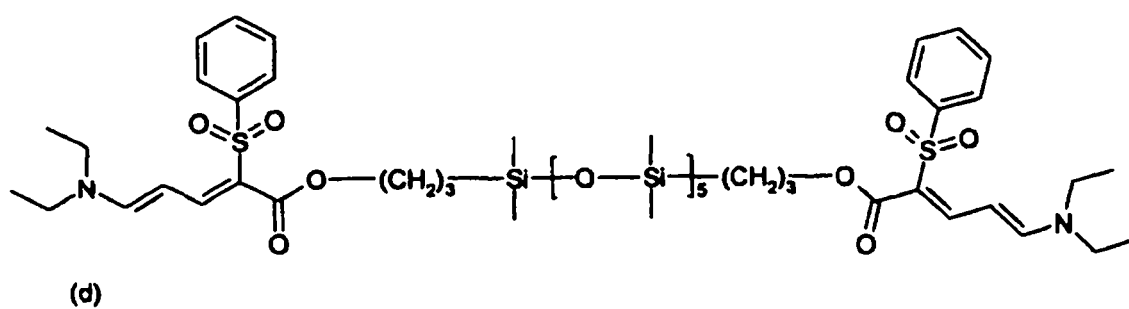
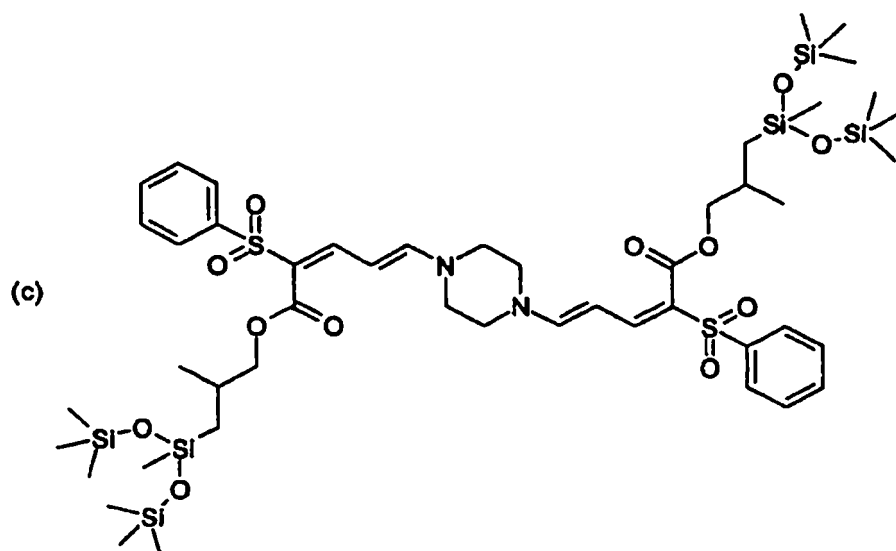
Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de fórmula (7) o (8) que entran dentro del marco de la presente invención son oligómeros o polímeros estadísticos que presentan preferiblemente al menos una, y aún más preferentemente el conjunto, de las características siguientes:

-  $R_6$  es preferentemente metilo;

- B es preferentemente metilo (caso de los compuestos lineales de fórmula (7)).

A modo de ejemplos de compuestos de fórmula (1) particularmente preferidos, se citarán los productos de las fórmulas (a) a (e) siguientes:



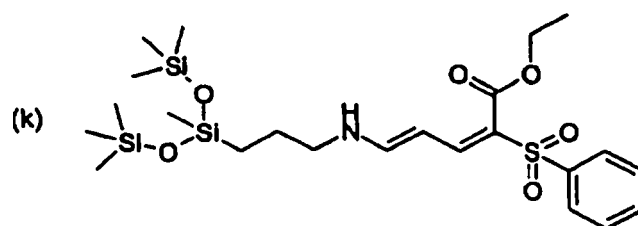
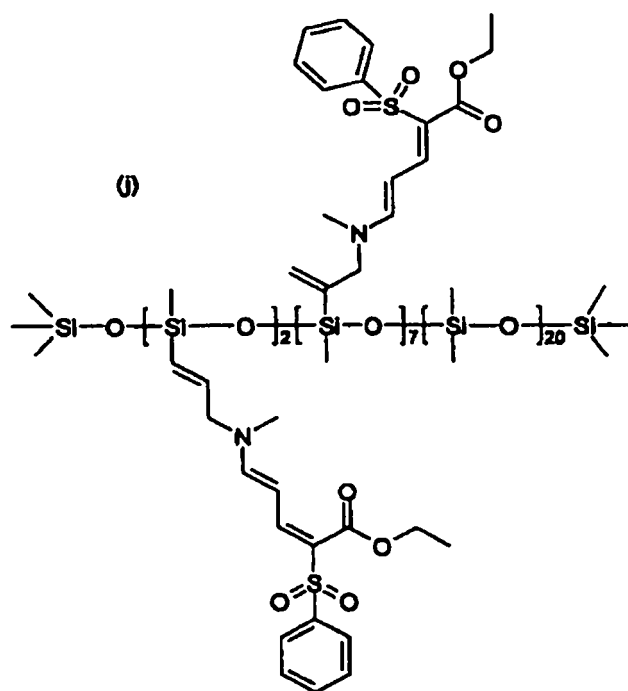


(7)

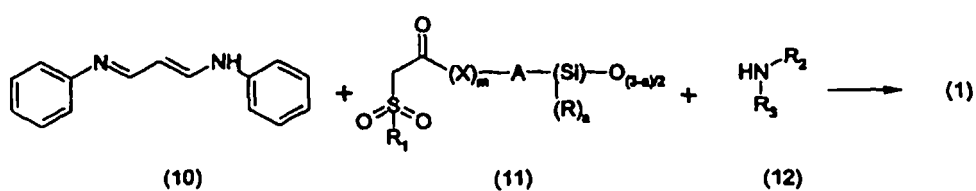


(g)



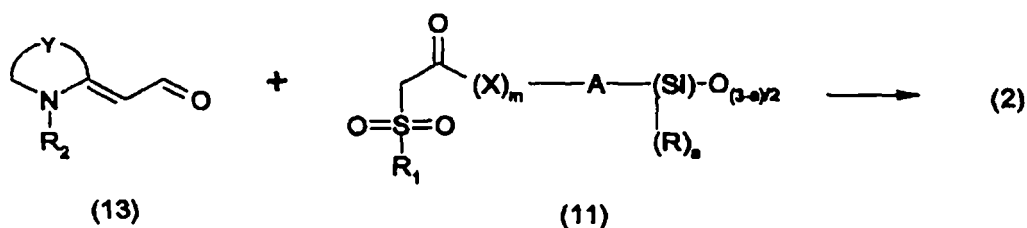


Los derivados de las fórmulas (1) pueden ser preparados según un método descrito en las patentes EE.UU. 4.045.229 y EE.UU. 4.195.999 según el esquema siguiente:



donde los radicales R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, A, X, a y m tienen el significado de las fórmulas anteriores.

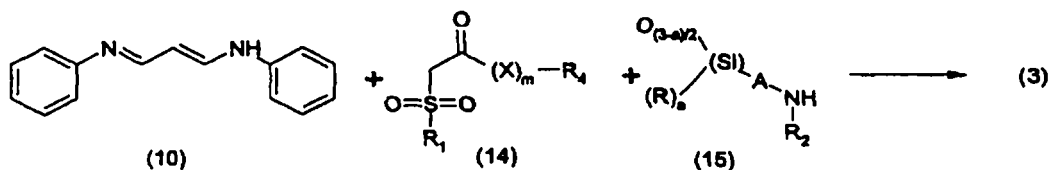
Los derivados de las fórmulas (2) pueden ser preparados según un método descrito en la patente WO 0020388 según el esquema siguiente:



donde los radicales R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A, X, Y, a y m tienen el significado de las fórmulas anteriores.

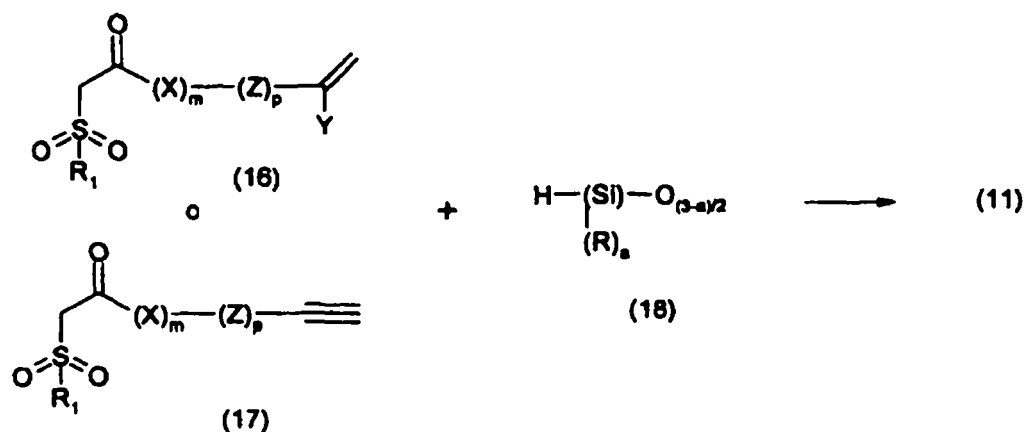


Los derivados de las fórmulas (3) pueden ser preparados según un método descrito en las patentes EE.UU. 4.045.229 y EE.UU. 4.195.999 según el esquema siguiente:



donde los radicales R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, A, X, a y m tienen el significado de las fórmulas anteriores.

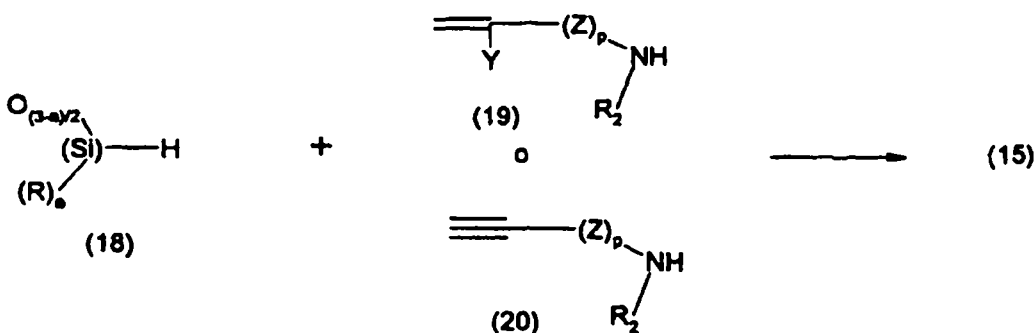
Los compuestos de fórmula (11) pueden ser obtenidos de forma clásica empleando una reacción de hidrosililación a partir de un derivado siloxánico o silánico de las fórmulas (7) a (8), en las cuales, por ejemplo, todos los (C) son átomos de hidrógeno, siendo denominado este derivado a continuación derivado con SiH, y un derivado insaturado según el esquema de reacción siguiente:



donde los radicales R, R<sub>1</sub>, A, X, Y, Z, a, m y p tienen el significado de las fórmulas anteriores.

Los grupos SiH pueden estar presentes en la cadena y/o en los extremos de la cadena. Estos derivados con SiH son productos bien conocidos en la industria de las siliconas y están generalmente disponibles en el comercio. Se describen, por ejemplo, en las patentes americanas EE.UU. 3.220.972, EE.UU. 3.697.473 y EE.UU. 4.340.709.

Del mismo modo, los derivados de fórmula (15) pueden ser obtenidos según el esquema siguiente:



donde los radicales R, R<sub>2</sub>, Y, Z, a y p tienen el significado de las fórmulas anteriores.

El o los compuestos silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina según la invención pueden estar presentes en las composiciones de la invención en proporciones del 0,01% al 20% en peso, preferiblemente del 0,1% al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

## ES 2 325 595 T3

Las composiciones según la invención pueden llevar además otros filtros UV orgánicos o inorgánicos complementarios activos en el UVA y/o el UVB, hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los solventes cosméticos habitualmente utilizados.

5 Los filtros orgánicos complementarios son especialmente seleccionados entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor; los derivados de triazina distintos de los de la invención, 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; los derivados de la benzofenona; los derivados de  $\beta,\beta$ -difetilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; 10 los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados bisbenzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP 669.323 y EE.UU. 2.463.264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metileno-bis(hidro-xifenilbenzotriazol) tales como los descritos en las solicitudes EE.UU. 5.237.071, EE.UU. 5.166.355, GB 2.303.549, DE 197 26 184 y EP 893.119; los polímeros filtro y siliconas filtro, tales como los descritos especialmente en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente 15 DE 19855649; los 4,4-diarilbutadienos, tales como los descritos en las solicitudes EP 0.967.200, DE 19746654, DE 19755649, EP-A-1.008.586, EP 1.133.980 y EP 133.981 y sus mezclas.

Como ejemplos de filtros orgánicos complementarios, se pueden citar los designados a continuación bajo su nombre INCI:

20 Derivados del ácido paraaminobenzoico:

PABA,

25 Etil-PABA,

Etilhidroxipropil-PABA,

Etilhexildimetil-PABA, vendido especialmente bajo la denominación "ESCALOL 507" por ISP,

30 Gliceril-PABA,

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

35 Derivados salicílicos:

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

40 Salicilato de etilhexilo, vendido bajo la denominación "NEO HELIOPAN OS" por HAARMANN et REIMER,

Salicilato de dipropilenglicol, vendido bajo la denominación "DIPSAL" por SCHER,

Salicilato de TEA, vendido bajo la denominación "NEO HELIOPAN TS" por HAARMANN y REIMER.

45 Derivados cinámicos:

50 Metoxicinamato de etilhexilo, vendido especialmente bajo la denominación comercial "PARSOL MCX" por HOFFMANN LA ROCHE,

Metoxicinamato de isopropilo,

55 Metoxicinamato de isoamilo, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN E 1000" por HAARMANN et REIMER,

Metoxicinamato de DEA,

60 Metilcinamato de diisopropilo,

Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

65 Derivados de  $\beta,\beta'$ -difetilacrilato:

Octocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N539" por BASF,

Etocrileno, vendido especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL N35" por BASF.

## ES 2 325 595 T3

### Derivados de la benzofenona:

Benzofenona-1, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL 400" por BASF,

Benzofenona-2, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL D50" por BASF,

Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL M40" por BASF,

Benzofenona-4, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL MS40" por BASF,

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,

Benzofenona-9, vendida bajo la denominación comercial "UVINUL DS-49" por BASF,

Benzofenona-12,

Benzoato de dietilaminohidroxibenzoilhexilo, vendido bajo la denominación comercial "UVINUL A PLUS" por BASF.

### Derivados del bencilidenalcanfor:

3-Bencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación "MEXORYL SD" por CHIMEX,

4-Metilbencilidenalcanfor, vendido bajo la denominación "EUSOLEX 6300" por MERCK,

Ácido bencilidenalcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación "MEXORYL SL" por CHIMEX,

Metosulfato de alcanforbenzalconio, fabricado bajo la denominación "MEXORYL SO" por CHIMEX,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico, fabricado bajo la denominación "MEXORYL SX" por CHIMEX,

Poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, fabricado bajo la denominación "MEXORYL SW" por CHIMEX.

### Derivados del fenilbencimidazol:

Ácido fenilbencimidazolsulfónico, vendido especialmente bajo la denominación comercial "EUSOLEX 232" por MERCK,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN AP" por HAARMANN et REIMER.

### Derivados de la triazina:

Bisetilhexiloxifenolmetoxifeniltriazina, vendida bajo la denominación comercial "TINOSORB S" por CIBA GEIGY,

Etilhexiltriazona, vendida especialmente bajo la denominación comercial "UVINUL T150" por BASF,

Dietilhexilbutamidotriazona, vendida bajo la denominación comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V.

### Derivados del fenilbenzotriazol:

Drometrizol trisiloxano, vendido bajo la denominación "Silatrizole" por RHODIA CHIMIE,

Metilenbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida bajo la denominación comercial "MIXXIM BB/100" por FAIRMOUNT CHEMICAL, o en forma micronizada en dispersión acuosa bajo la denominación comercial "TINOSORB M" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

## ES 2 325 595 T3

### Derivados antranílicos:

Antranilato de mentilo, vendido bajo la denominación comercial “NEO HELIOPAN MA” por HAARMANN et REIMER.

### Derivados de imidazolas:

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

### Derivados del benzalmalonato:

Poliorganosiloxanos con función benzalmalonato, tales como la Polisilicona-15, vendida bajo la denominación comercial “PARSOL SLX” por HOFFMANN LA ROCHE.

### Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

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

### 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 de Uvasorb K2A por Sigma 3V

y sus mezclas.

Los filtros UV orgánicos complementarios preferentes son seleccionados entre:

Salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

Metoxicinamato de etilhexilo,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

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

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

Anisotriazina,

Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

Metilenbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,

Drometrizol trisiloxano,

## ES 2 325 595 T3

Polisilicona-15,

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 sus mezclas.

Los agentes fotoprotectores complementarios inorgánicos son seleccionados entre pigmentos y más preferentemente aún nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos tratados o no, como por ejemplo nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio.

Los nanopigmentos tratados son pigmentos que han sufrido uno o más tratamientos de superficie de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos tales como los descritos, por ejemplo, en *Cosmetics & Toiletries*, Febrero de 1990, Vol. 105, pp. 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 (de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos, hexametáfosfato de sodio, alúmina o glicerina.

Los nanopigmentos tratados pueden ser más particularmente óxidos de titanio tratados con:

- sílice y alúmina, tales como los productos "Microtitanium Dioxide MT 500 SA" y "Microtitanium Dioxide MT 100 SA" de la sociedad TAYCA, y los productos "Tioveil Fin", "Tioveil OP", "Tioveil MOTG" y "Tioveil IPM" de la sociedad TIOXIDE;

- alúmina y estearato de aluminio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 T" de la sociedad TAYCA;

- alúmina y laurato de aluminio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 S" de la sociedad TAYCA;

- óxidos de hierro y estearato de hierro, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 F" de la sociedad TAYCA;

- sílice, alúmina y silicona, tales como los productos "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS", "Microtitanium Dioxide MT 600 SAS" y "Microtitanium Dioxide MT 500 SAS" de la sociedad TAYCA;

- hexametáfosfato de sodio, tales como el producto "Microtitanium Dioxide MT 150 W" de la sociedad TAYCA;

- octiltrimetoxisilano, tales como el producto "T-805" de la sociedad DEGUSSA;

- alúmina y ácido esteárico, tales como el producto "UVT-M160" de la sociedad KEMIRA;

- alúmina y glicerina, tales como el producto "UVT-M212" de la sociedad KEMIRA;

- alúmina y silicona, tales como el producto "UVT-M262" de la sociedad KEMIRA.

Otros nanopigmentos de óxido de titanio tratados con una silicona son preferiblemente el  $\text{TiO}_2$  tratado con octiltrimetilsilano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales está comprendido entre 25 y 40 nm, tal como el vendido bajo la denominación comercial "T 805" por la sociedad DEGUSSA SILICES; el  $\text{TiO}_2$  tratado con un polidimetilsiloxano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales es de 21 nm, tal como el vendido bajo la denominación comercial "70250 CARDRE UF  $\text{TiO}_2\text{Si}_3$ " por la sociedad CARDRE; y el  $\text{TiO}_2$  anatasa/rutilo tratado con un polidimetil hidrógeno siloxano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales es de 25 nm, tal como el vendido bajo la denominación comercial "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" por la sociedad COLOR TECHNIQUES.

Los nanopigmentos de óxido de titanio no recubiertos son por ejemplo vendidos por la sociedad TAYCA bajo las denominaciones comerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", por la sociedad DEGUSSA bajo la denominación "P 25", por la sociedad WACKHER bajo la denominación "Oxyde de titane transparent PW", por la sociedad MIYOSHI KASEI bajo la denominación "UFTR", por la sociedad TOMEN bajo la denominación "ITS" y por la sociedad TIOXIDE bajo la denominación "TIOVEIL AQ".

Los nanopigmentos de óxido de zinc no recubiertos son por ejemplo:

- los comercializados bajo la denominación "Z-COTE" por la sociedad SUNSMART;

- los comercializados bajo la denominación "NANOX" por la sociedad ELEMENTIS;

## ES 2 325 595 T3

- los comercializados bajo la denominación “NANOGARD WCD 2025” por la sociedad NANOPHASE TECHNOLOGIES;

5 Los nanopigmentos de óxido de zinc recubiertos son, por ejemplo:

- los comercializados bajo la denominación “OXIDE ZINC CS-5” por la sociedad Toshiba (ZnO recubierto por polimetil hidrógeno siloxano);

10 - los comercializados bajo la denominación “NANOGARD ZINC OXIDE FN” por la sociedad NANOPHASE TECHNOLOGIES (en dispersión al 40% en Finsolv TN, benzoato de alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>);

15 - los comercializados bajo la denominación “DAITOPERSION ZN-30” y “DAITOPERSION ZN-50” por la sociedad Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen un 30% o un 50% de nanoóxidos de zinc recubiertos por sílice y polimetil hidrógeno siloxano);

- los comercializados bajo la denominación “NFD ULTRAFINE ZNO” por la sociedad Daikin (ZnO recubierto por fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en dispersión en ciclopentasiloxano);

20 - los comercializados bajo la denominación “SPD-Z1” por la sociedad Shin-Etsu (ZnO recubierto por polímero acrílico injertado de silicona, disperso en ciclodimetilsiloxano);

25 - los comercializados bajo la denominación “ESCALOL Z100” por la sociedad ISP (ZnO tratado con alúmina y disperso en la mezcla de metoxicinamato de etilhexilo/copolímero de PVP-hexadeceno/meticona);

- los comercializados bajo la denominación “FUJI ZNO-SMS-10” por la sociedad Fuji Pigment (ZnO recubierto por sílice y polimetilsilsesquioxano);

30 - los comercializados bajo la denominación “NANOX GEL TN” por la sociedad Elementis (ZnO disperso al 55% en benzoato de alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> con policondensado de ácido hidroxiesteárico).

35 Los nanopigmentos de óxido de cerio no recubierto son vendidos bajo la denominación “COLLOIDAL CERIUM OXIDE” por la sociedad RHONE POULENC.

Los nanopigmentos de óxido de hierro no recubiertos son, por ejemplo, vendidos por la sociedad ARNAUD bajo las denominaciones “NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)”, “NANOGARD IRON FE 45 BL AQ”, “NANOGARD FE 45R AQ” y “NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)”, o por la sociedad MITSUBISHI bajo la denominación “TY-220”.

40 Los nanopigmentos de óxido de hierro recubiertos son, por ejemplo, vendidos por la sociedad ARNAUD bajo las denominaciones “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 sociedad BASF bajo la denominación “OXYDE DE FER TRANSPARENT”.

45 Se pueden citar igualmente las mezclas de óxidos metálicos, especialmente de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, entre ellas la mezcla equiponderal de dióxido de titanio y de dióxido de cerio recubiertos de sílice, vendida por la sociedad IKEDA bajo la denominación “SUNVEIL A”, así como la mezcla de dióxido de titanio y de dióxido de zinc recubiertos de alúmina, de sílice y de silicona, tal como el producto “M 261” vendido por la sociedad KEMIRA, o recubiertos de alúmina, de sílice y de glicerina, tal como el producto “M 211” vendido por la sociedad KEMIRA.

50 Los nanopigmentos pueden ser introducidos en las composiciones según la invención tal cual o en forma de pasta pigmentaria, es decir, en mezcla con un dispersante, como se describe, por ejemplo, en el documento GB-A-2206339.

55 Los agentes fotoprotectores adicionales están generalmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

60 Las composiciones según la invención pueden igualmente contener agentes de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), y más particularmente la dihidroxiacetona (DHA). Están presentes preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

65 Las composiciones según la presente invención pueden incluir además adyuvantes cosméticos clásicos especialmente seleccionados entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el ámbito cosmético y/o dermatológico.

## ES 2 325 595 T3

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o substancialmente sólido a temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

5 Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina), vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de pepitas de grosella negra, de jojoba), sintéticos, como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los ésteres grasos (como el benzoato de alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendido bajo la denominación comercial "Finsolv TN" por la sociedad WITCO, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos, entre ellos los de los ácidos cáprico/caprílico), los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados, los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados y los polialquilenos.

Como compuestos céreos, se pueden citar la parafina, la cera de carnauba, la cera de abejas y el aceite de ricino hidrogenado.

15 Entre los solventes orgánicos, se pueden citar los alcoholes y polioles inferiores. Estos últimos pueden ser seleccionados entre los glicoles y los éteres de glicol, como el etilenglicol, el propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol o el dietilenglicol.

Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos, tales como los carbopoles (carbómeros) y los Pemulen (copolímero de acrilato/alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-)acrilato); las poliacrilamidas, como por ejemplo los copolímeros entrecruzados vendidos bajo las denominaciones Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: polyacrylamide/C<sub>13-14</sub> isoparafin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrylamide/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer/isohexadecane/polysorbate 80) por la sociedad Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, eventualmente entrecruzados y/o neutralizados, como el poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico) comercializado por la sociedad Hoechst bajo la denominación comercial "Hostacerin AMPS" (nombre CTFA: ammonium polyacryldimethyltauramide); los derivados celulósicos, tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y especialmente las gomas, tales como la goma de xantano; y sus mezclas.

Como espesantes lipófilos, se pueden citar las arcillas modificadas, tales como la hectorita y sus derivados, como los productos comercializados bajo las denominaciones de Bentone.

Entre los principios activos, se pueden citar:

- 35 - los agentes antipolución y/o agentes antirradicales;
- los agentes despigmentantes y/o agentes propigmentantes;
- los agentes antiglicantes;
- 40 - los inhibidores de la NO-sintasa;
- los agentes estimulantes de la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas y/o que impiden su degradación;
- 45 - los agentes estimulantes de la proliferación de los fibroblastos;
- los agentes estimulantes de la proliferación de los queratinocitos;
- los agentes miorrelajantes;
- 50 - los agentes tensores;
- los agentes descamantes;
- 55 - los agentes hidratantes;
- los agentes antiinflamatorios;
- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- 60 - los agentes repelentes de insectos;
- los antagonistas de sustancias P o de CRGP.

65 Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios antes citados y/o sus cantidades de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a las composiciones según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

## ES 2 325 595 T3

Las composiciones según la invención pueden ser preparadas según las técnicas bien conocidas por el experto en este campo, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite. Pueden presentarse en particular en forma de emulsión, simple o compleja (Ac/Ag, Ag/Ac, Ac/Ag/Ac o Ag/Ac/Ag), tal como una crema o una leche, o en forma de un gel o de un gel crema, en forma de una loción, de polvo o de bastoncillo  
5 sólido, y eventualmente estar acondicionadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

Preferiblemente, las composiciones según la invención se presentan en forma de una emulsión de aceite-en-agua o de agua-en-aceite.

10 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante seleccionado entre los emulsionantes anfotéricos, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes son seleccionados apropiadamente según la emulsión que se quiera obtener (Ag/Ac o Ac/Ag).

Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones Ag/Ac, se pueden citar, por  
15 ejemplo, los ésteres o éteres alquílicos de sorbitán, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados como los dimeticona copolios, tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación "DC 5225 C" por la sociedad Dow Corning, y los alquildimeticona copolios tales como el laurilmeticona copoliol vendido bajo la denominación "Dow Corning 5200 Formulation Aid" por la sociedad Dow Corning; el cetildimeticona copoliol, tal como el producto vendido bajo la denominación Abil EM 90R por la sociedad Goldschmidt y la mezcla  
20 de cetildimeticona copoliol, de isoestearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendida la denominación ABIL WE 09 por la sociedad Goldschmidt. Se pueden añadir también uno o más coemulsionantes, que ventajosamente pueden ser seleccionados dentro del grupo consistente en los ésteres alquilados de poliol. Como ésteres alquilados de poliol, se pueden citar especialmente los ésteres de glicerol y/o de sorbitán y por ejemplo el isoestearato de poliglicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Isolan GI 34 por la sociedad Goldschmidt, el isoestearato  
25 de sorbitán, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlacel 987 por la sociedad ICI, el isoestearato de sorbitán y de glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlacel 986 por la sociedad ICI, y sus mezclas.

Para las emulsiones Ac/Ag, se pueden citar, por ejemplo, como emulsionantes, los emulsionantes no iónicos, tales  
30 como los ésteres de ácidos grasos y de glicerol oxialquilenados (más particularmente polioxietilenados); los ésteres de ácidos grasos y de sorbitán oxialquilenados; los ésteres de ácidos grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los ésteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los ésteres de azúcares, como el estearato de sacarosa; los ésteres de alcohol graso y de azúcar, especialmente los alquilpoliglucósidos (APG), tales como el decilglucósido y el laurilglucósido comercializados, por ejemplo, por la sociedad Henkel bajo las de-  
35 nominaciones respectivas Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetoestearilglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetoestearílico, comercializado, por ejemplo, bajo la denominación Montanov 68 por la sociedad Seppic, bajo la denominación Tegocare CG90 por la sociedad Goldschmidt y bajo la denominación Emulgade KE3302 por la sociedad Henkel, así como el araquidilglucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquídico y behénico y de araquidilglucósido, comercializada bajo la denominación Montanov 202 por la sociedad Seppic. Según un modo  
40 particular de realización de la invención, la mezcla del alquilpoliglucósido tal como se ha definido anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición autoemulsionante, como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A-92/06778.

Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de ésta puede incluir una dispersión vesicular no iónica preparada  
45 según procedimientos conocidos (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2.315.991 y FR 2.416.008).

Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, especialmente  
50 cosméticos, de la piel, de los labios y del cabello, incluyendo el cuero cabelludo, especialmente para la protección y/o el cuidado de la piel, de los labios y/o del cabello, y/o para el maquillaje de la piel y/o de los labios.

Otro objeto de la presente invención está constituido por la utilización de las composiciones según la invención  
55 tales como se han definido anteriormente para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, del cabello, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo, especialmente productos de cuidado y productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas según la invención pueden, por ejemplo, ser utilizadas como producto de cuidado  
y/o de protección solar para la cara y/o el cuerpo de consistencia líquida a semilíquida, tales como leches, cremas  
60 más o menos untuosas, geles-cremas y pastas. Pueden eventualmente estar acondicionadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención son aplicadas  
sobre la piel o el cabello en forma de finas partículas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos  
según la invención son bien conocidos del experto en la técnica e incluyen las bombas no aerosoles o "atomizadores"  
65 y los recipientes aerosoles que incluyen un propulsor, así como las bombas aerosoles que utilizan aire comprimido como propulsor. Estas últimas están descritas en las patentes EE.UU. 4.077.441 y EE.UU. 4.850.517 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).



## ES 2 325 595 T3

Las composiciones acondicionadas en aerosol según la invención contienen, en general, agentes propulsores convencionales, tales como, por ejemplo, los compuestos hidrofluorados, el diclorodifluorometano, el difluoroetano, el éter dimetílico, el isobutano, el n-butano, el propano o el triclorofluorometano. Están presentes preferiblemente en cantidades que van del 15 al 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de fórmula (1), (2) o (3) tal como se ha definido anteriormente en una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV.

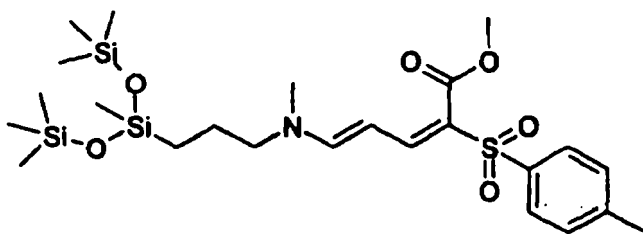
Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de las fórmulas (1), (2) o (3) tal como se ha definido anteriormente en una composición cosmética como agente de control de la variación del color de la piel debida a las radiaciones UV.

Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de las fórmulas (1), (2) o (3) tal como se ha definido anteriormente como agente fotoestabilizante de polímeros sintéticos tales como las materias plásticas o de vidrios, en particular vidrios de gafas o lentes de contacto.

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

### Ejemplo 1

#### Preparación del compuesto (g)



#### Primera etapa

##### Preparación de metil-5-[alil(metil)amino]-2-[(4-metilfenil)sulfonyl]penta-2,4-dienoato

Se calienta a 85-90°C en 5 ml de anhídrido acético 3-anilinoacroleinoanilina (1,2 g,  $5,4 \times 10^{-3}$  moles) y paratoluen-sulfonylacetato de metilo (1,48 g,  $6,48 \times 10^{-3}$  moles) durante 2 horas 30 minutos. Se evapora a sequedad bajo presión reducida el anhídrido acético. Se recoge el aceite obtenido en 5 ml de etanol. Se añade N-metilalil-amina (1,115 ml, 0,0117 moles) y se lleva la mezcla a reflujo durante 4 horas 30 minutos. Se evapora a sequedad bajo presión reducida el etanol. Se purifica el aceite marrón anaranjado obtenido por medio de una columna cromatográfica de sílice (eluyente: AcOEt/heptano 20:80 y luego en gradiente hasta 30:70). Se recuperan 1,48 g de fracciones limpias (rendimiento: 77%) de metil-5-[alil-(metil)amino]-2-[(4-metilfenil)sulfonyl]penta-2,4-dienoato en forma de un aceite amarillo claro:

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{máx}} = 370 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 1346$ .

$\lambda_{\text{máx}} = 356 \text{ nm}$  (hombro),  $E_{1\%} = 1031$ .

#### Segunda etapa

##### Preparación del compuesto del ejemplo 1:

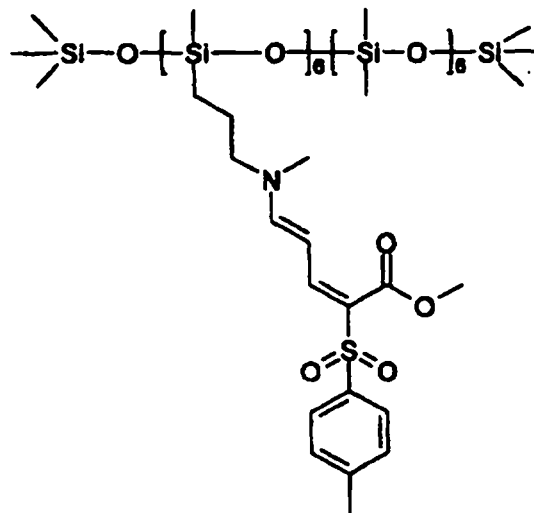
A una solución del producto anterior (0,508 g,  $1,51 \times 10^{-3}$  moles) y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 100  $\mu\text{l}$ ) en 2 ml de tolueno seco llevado a 80°C, se le añaden gota a gota en 10 minutos 0,371 g ( $1,67 \times 10^{-3}$  moles) de heptametiltrisiloxano. Se deja a esta temperatura durante 6 horas. Se concentra la mezcla de reacción. Se recoge en diclorometano y se pasa esta solución sobre un lecho de Celite. Se cromatografía el aceite amarillo claro obtenido en columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 65:35). Se obtienen así 0,45 g (rendimiento: 53%) de fracciones limpias del derivado del ejemplo 1 en forma de un aceite amarillo claro que cristaliza con el tiempo:

UV (etanol):  $\lambda_{\text{máx}} = 372 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 1154$ .

$\lambda_{\text{máx}} = 356 \text{ nm}$  (hombro),  $E_{1\%} = 773$ .

## Ejemplo 2

## Preparación del compuesto (h)

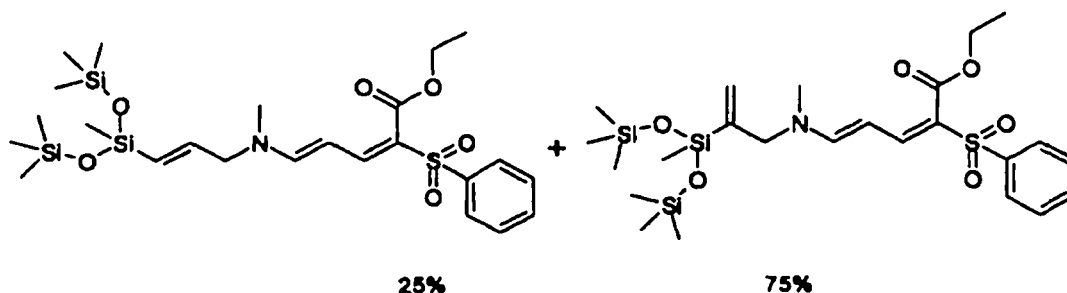


A una solución de metil-5-[alil(metil)amino]-2-[(4-metilfenil)sulfonyl]penta-2,4-dienoato (0,7 g,  $2,1 \times 10^{-3}$  moles) obtenido en la primera etapa del ejemplo 1 y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 80  $\mu$ l) en 2 ml de tolueno seco llevado a 80°C, se le añaden gota a gota en 10 minutos 0,325 g (2 meq. de SiH) de copolímero de metilhidro(50-55%)dimetilsiloxano(45-50%) (PS122.5 de Petrarch). Se deja a esta temperatura durante 6 horas. Se concentra la mezcla de reacción. Se recoge en diclorometano y se pasa esta solución sobre un lecho de Celite. Se cromatografía el aceite amarillo claro obtenido en columna de sílice (eluyente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se obtienen así 0,92 g de fracciones limpias del derivado del ejemplo 2 en forma de un aceite amarillo claro viscoso:

UV (etanol):  $\lambda_{\text{máx}} = 371 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 728$ .

## Ejemplo 3

## Preparación de la mezcla de compuestos (i)



## Primera etapa

## Preparación de etil-5-[metil(prop-2-inil)-amino]-2-(fenilsulfonyl)penta-2,4-dienoato

Se calientan a 85-90°C en 5 ml de anhídrido acético 3-anilinoacroleinoanilina (1,5 g,  $6,75 \times 10^{-3}$  moles) y fenil-sulfonylacetato de etilo (1,848 g,  $8,1 \times 10^{-3}$  moles) durante 3 horas. Se evapora a sequedad bajo presión reducida el anhídrido acético. Se recoge el aceite obtenido en 5 ml de etanol. Se añade N-metilpropargilamina (1,22 ml, 0,0146 moles) y se lleva la mezcla a reflujo durante 5 horas. Se evapora a sequedad a presión reducida el etanol. Se purifica

## ES 2 325 595 T3

el aceite anaranjado obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: AcOEt/heptano 50:50 y luego gradiente hasta 30:70). Se recuperan 1,68 g de fracciones limpias (rendimiento: 71%) de etil-5-[metil(prop-2-inil)amino]-2-(fenilsulfonil)penta-2,4-dienoato en forma de un aceite amarillo claro:

5 UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{máx}}$  = 366 nm,  $E_{1\%} = 1367$ .

$\lambda_{\text{máx}}$  = 358 nm (hombro),  $E_{1\%} = 1298$ .

10 Segunda etapa

### Preparación del compuesto del ejemplo 3

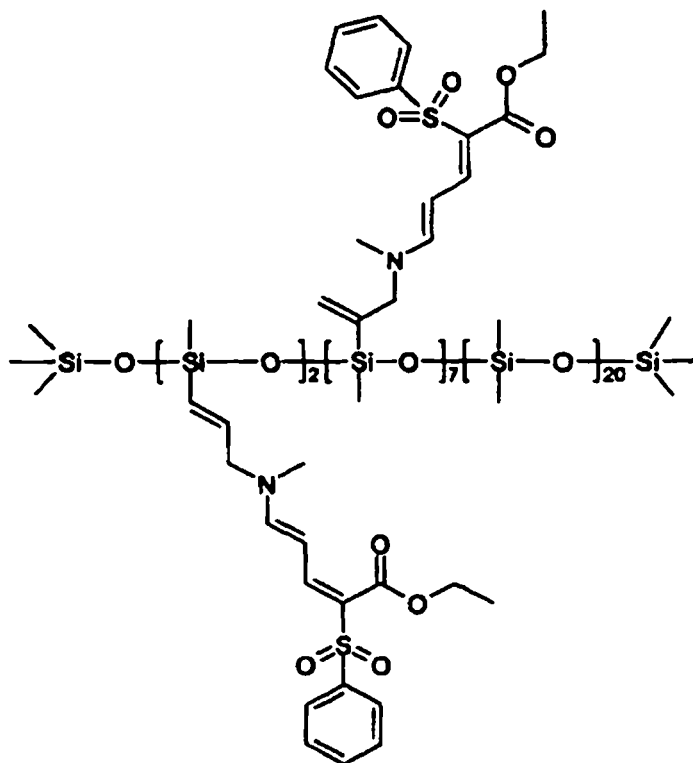
15 A una solución del producto anterior (0,562 g,  $1,69 \times 10^{-3}$  moles) y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 60  $\mu$ l) en 2 ml de tolueno seco llevado a 80°C, se le añaden gota a gota en 10 minutos 0,413 g ( $1,86 \times 10^{-3}$  moles) de heptametiltrisiloxano. Se deja a esta temperatura durante 6 horas. Se concentra la mezcla de reacción. Se recoge en diclorometano y se pasa esta solución sobre un lecho de Celite. Se cromatografía el aceite amarillo claro obtenido en columna de sílice (eluyente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Se obtienen así 0,35 g (rendimiento: 37%) de fracciones limpias del derivado del ejemplo 3 en forma de un aceite amarillo anaranjado que  
20 cristaliza con el tiempo y en una proporción de 25:75 determinada por <sup>1</sup>H RMN:

UV (etanol):  $\lambda_{\text{máx}}$  = 366 nm,  $E_{1\%} = 1058$ .

25  $\lambda_{\text{máx}}$  = 356 nm (hombro),  $E_{1\%} = 705$ .

### Ejemplo 4

30 Preparación de la mezcla de compuestos (j)



65 A una solución de etil-5-[metil(prop-2-inil)amino]-2-(fenilsulfonil)penta-2,4-dienoato (0,8 g,  $2,41 \times 10^{-3}$  moles) obtenido en la primera etapa del ejemplo 3 y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 110  $\mu$ l) en 2 ml de tolueno seco llevado a 80°C, se le añaden gota a gota en 10

## ES 2 325 595 T3

minutos 1,24 g (2,3 meq. de SiH) de copolímero de metilhidro(30-35%)dimetilsiloxano(65-70%) (aceite PDMS con SiH 628V14 de Rhône-Poulenc). Se deja a esta temperatura durante 6 horas. Se concentra la mezcla de reacción. Se recoge en diclorometano y se pasa esta solución sobre un lecho de Celite. Se cromatografía el aceite amarillo claro obtenido en columna de sílice (eluyente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Se obtienen así 1,82 g de fracciones limpias del derivado del ejemplo 4 en forma de un aceite amarillo claro viscoso:

UV (etanol):  $\lambda_{\text{máx}} = 366 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 270$ .

### 10 Ejemplos de formulación

#### Ejemplo A

|    |  |           |
|----|--|-----------|
| 15 | - Mezcla de mono/diestearato de glicerol/estearato de polietilenglicol 100 OE (ARLACEL 165 FL-ICI) | 1,0 g     |
| 20 | - Alcohol cetílico   | 0,5 g     |
|    | - Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP-STEARINERIE DUBOIS)                              | 2,5 g     |
| 25 | - Polidimetilsiloxano (DOW CORNING 200 FLUID-DOW CORNING)  | 0,5 g     |
|    | - Benzoato de alcoholes C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> (WITCONOL TN- WITCO)                      | 20 g      |
| 30 | - Compuesto del ejemplo 1  | 2 g       |
|    | - Glicerina  | 5,0 g     |
| 35 | - Fosfato de alcohol hexadecílico, sal de potasio (AMPHISOL K-HOFFMANN LA ROCHE)                   | 1,0 g     |
| 40 | - Ácido poliacrílico (SYNTHALEN K-3V)  | 0,3 g     |
|    | - Hidroxipropilmetilcelulosa (METHOCEL F4M-DOW CHEMICAL)   | 0,1 g     |
| 45 | - Ciclopentadimetilsiloxano (DC245-DOW CORNING)  | 2,0 g     |
|    | - Trietanolamina   | 0,8 g     |
| 50 | - Conservantes   | cs        |
|    | - Agua desmineralizada   | csp 100 g |

## ES 2 325 595 T3

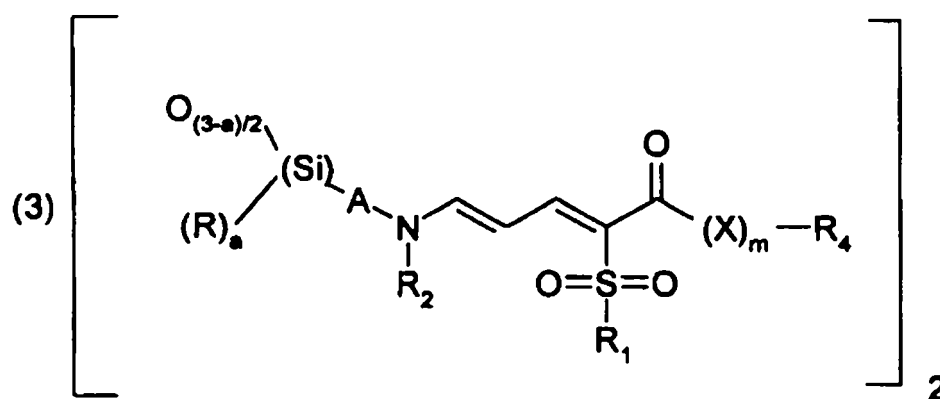
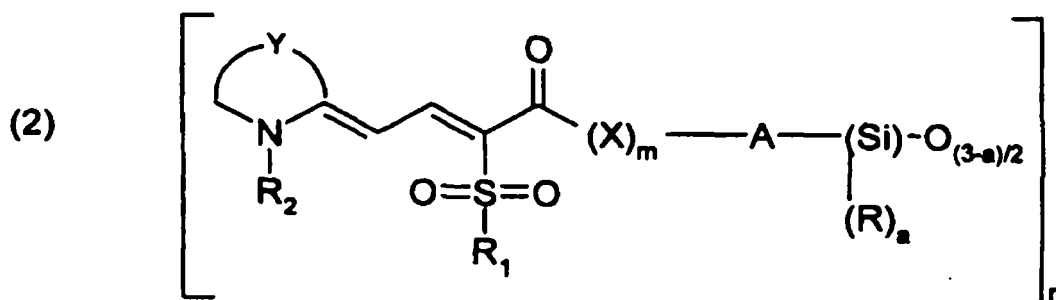
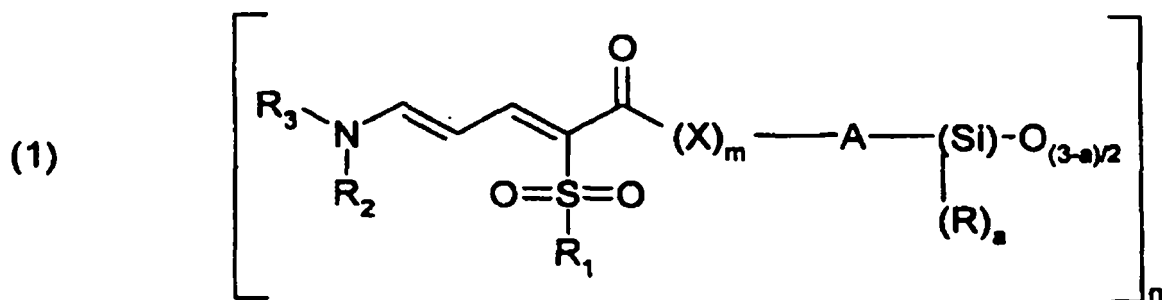
### Ejemplo B

|    |  |           |
|----|--|-----------|
| 5  | - Mezcla de alcohol cetilestearílico y<br>de alcohol cetilestearílico oxietilenado<br>con 33 OE (80/20) (SINNOWAX AO-HENKEL) | 7,0 g     |
| 10 | - Mezcla de mono- y de diestearato de<br>glicerol (CERASYNT SD-V de ISP)   | 2,0 g     |
|    | - Alcohol cetílico   | 1,5 g     |
| 15 | - Polidimetilsiloxano (DOW CORNING 200<br>FLUID-DOW CORNING)   | 1,5 g     |
| 20 | - Benzoato de alcoholes C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> (WITCONOL<br>TN-WITCO)  | 8,0 g     |
|    | - Aceite de vaselina   | 10,0 g    |
|    | - Compuesto del ejemplo 2  | 2,0 g     |
| 25 | - Glicerina  | 10,0 g    |
|    | - Conservantes   | cs        |
|    | - Agua desmineralizada   | csp 100 g |

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina seleccionado entre:

(i) los que responden a una u otra de las (1), (2) o (3) siguientes, que pueden estar presentes bajo las formas isoméricas E,E-, E,Z- o Z,Z-;



donde:

$m = 0 \text{ ó } 1$ ;

X = representa -O-, -NR<sub>5</sub>- o -SO<sub>2</sub>NH-, donde R<sub>5</sub> representa hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> lineal o ramificado;

Y es un radical divalente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> eventualmente sustituido por radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o que contienen átomos -O- o -S-, o por un grupo -NR<sub>1</sub>;

los R, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y eventualmente halogenado, un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

## ES 2 325 595 T3

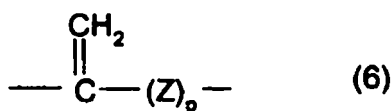
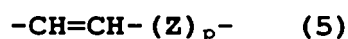
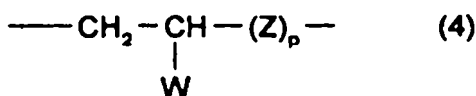
a = 0 a 3;

R<sub>1</sub> representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y eventualmente halogenado o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>;

5 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan H, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineal o ramificado, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substituido por grupos alquilo o alcoxi, y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno o -NH-, teniendo en cuenta el hecho de que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> no pueden representar juntos un átomo de hidrógeno;

10 R<sub>4</sub> es un grupo alquilo divalente;

A es un radical divalente seleccionado entre metileno, etileno o un grupo que responde a una de las fórmulas (4), (5) o (6) siguientes:



donde Z es un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente substituido por un radical hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado;

W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado;

p es 0 ó 1;

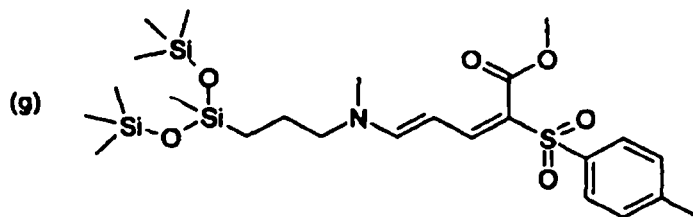
n = 1 a 4 y, en el caso en el que n = 2, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> son un grupo alquilo divalente, o bien R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno o -NH-;

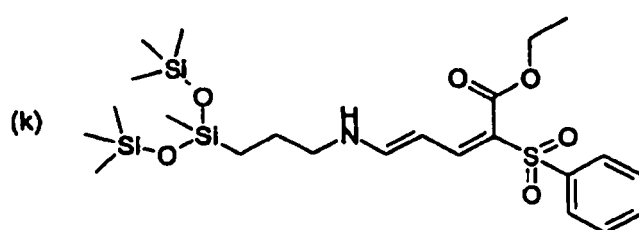
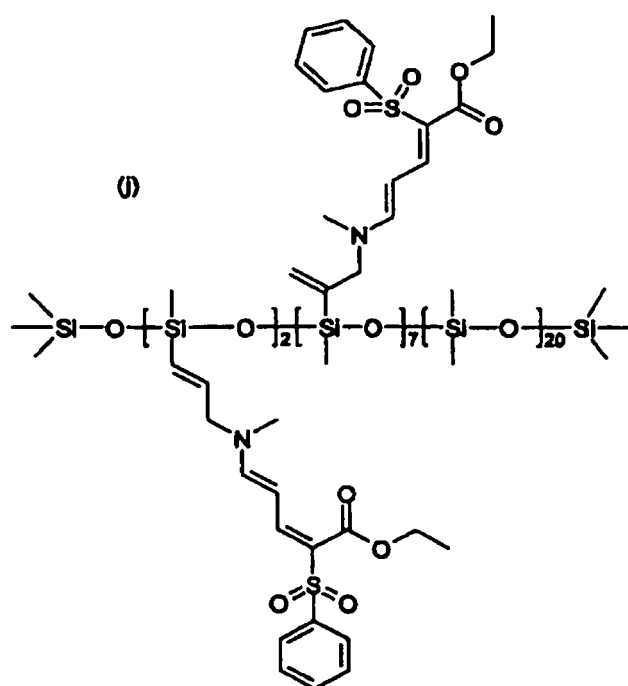
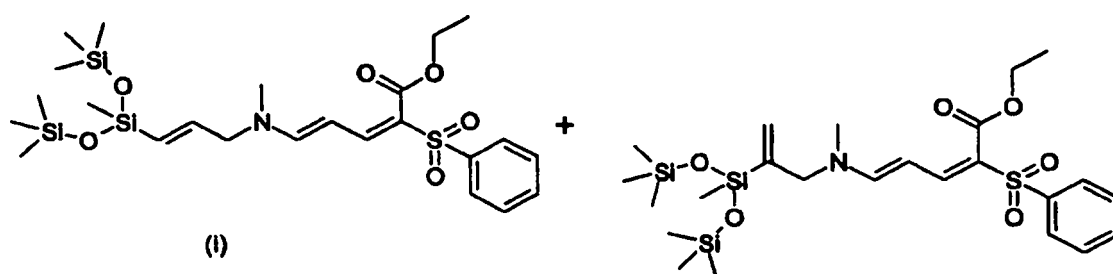
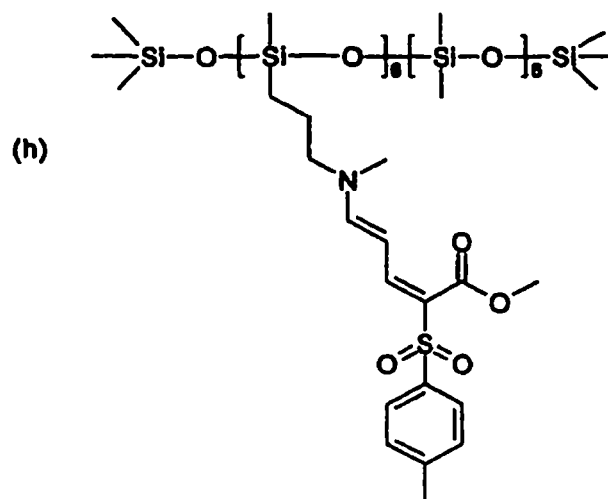
45 pudiendo dicho compuesto llevar, además de las unidades de fórmula -A-(Si)(R)<sub>a</sub>(O)<sub>(3-a)/2</sub>, unidades de fórmula (R)<sub>b</sub>-(Si)(O)<sub>(4-b)/2</sub> en las cuales:

R tiene el mismo significado que en las fórmulas (1) a (3);

b = 1, 2 ó 3;

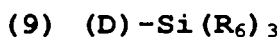
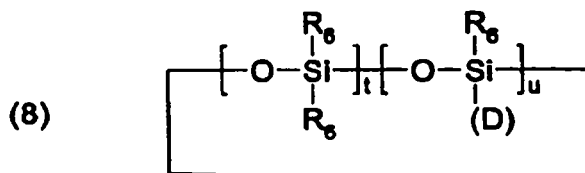
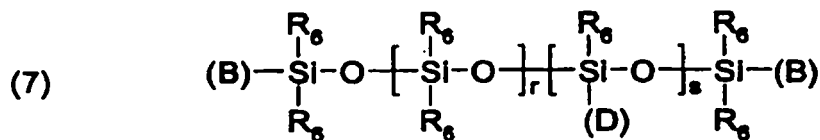
(ii) los seleccionados entre los compuestos siguientes:







2. Compuesto según la reivindicación 1, donde el grupo  $-(\text{Si})(\text{R}_6)_a(\text{O})_{(3-a)/2}$  está representado por una de las fórmulas (7), (8) o (9) siguientes:



donde:

(D) es un enlace entre la cadena siliconada y el grupo A de los cromóforos de las fórmulas (1) a (3);

los  $\text{R}_6$ , idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales alquilo lineales o ramificados  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ , fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililo, siendo al menos un 80% en número de los radicales  $\text{R}_6$  metilo;

los (B), idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales  $\text{R}_6$  y el radical A;

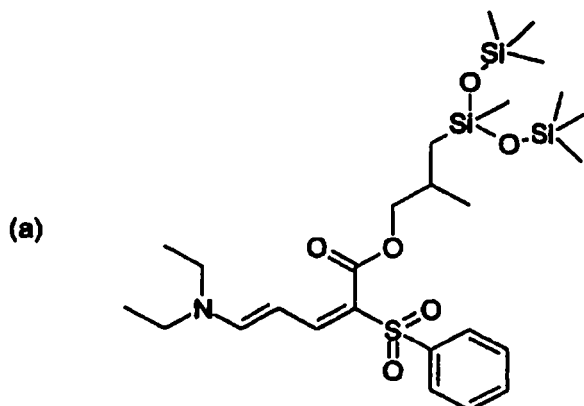
r es un número entero comprendido entre 0 y 200 inclusive y s es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y si  $s = 0$ , al menos uno de los dos símbolos (B) designa A;

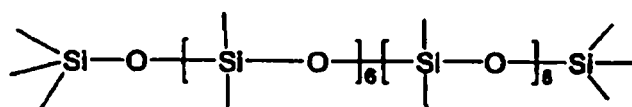
u es un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive y t es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que  $t + u$  es igual o superior a 3.

3. Compuesto según la reivindicación 2, **caracterizado** por designar un diorganosiloxano lineal o cíclico de fórmula (7) o (8) que presenta al menos una, y aún más preferentemente el conjunto, de las características siguientes:

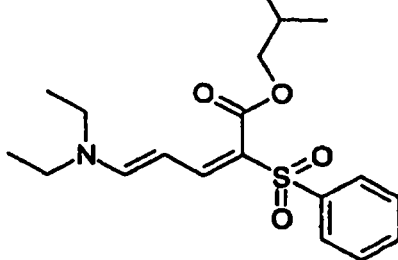
- $\text{R}_6$  es metilo y
- B es metilo.

4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por designar un compuesto de fórmula (1) seleccionado entre los de las fórmulas (a) a (e) siguientes:

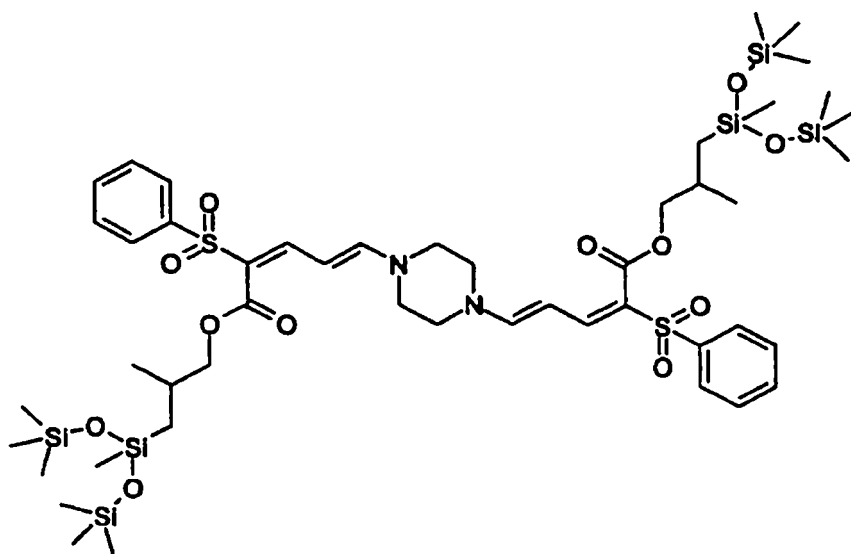




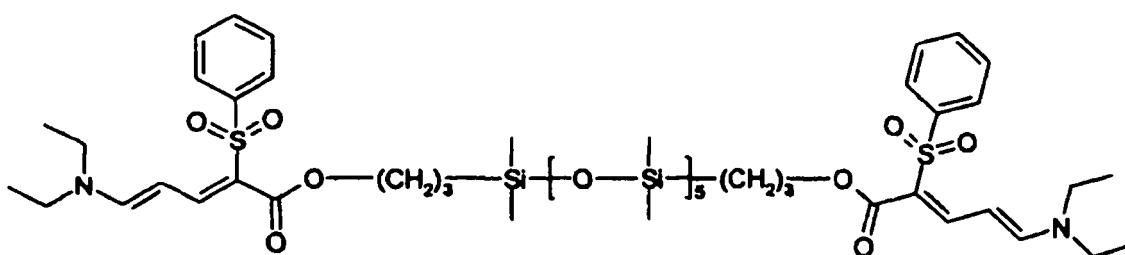
(b)



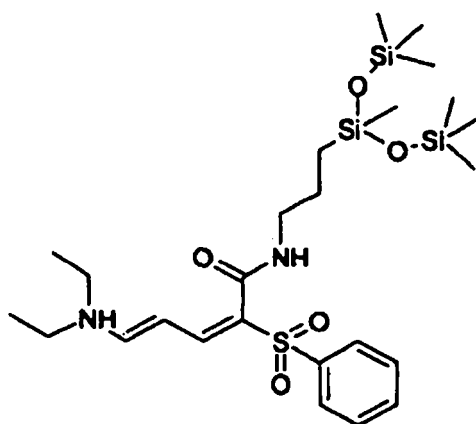
(c)



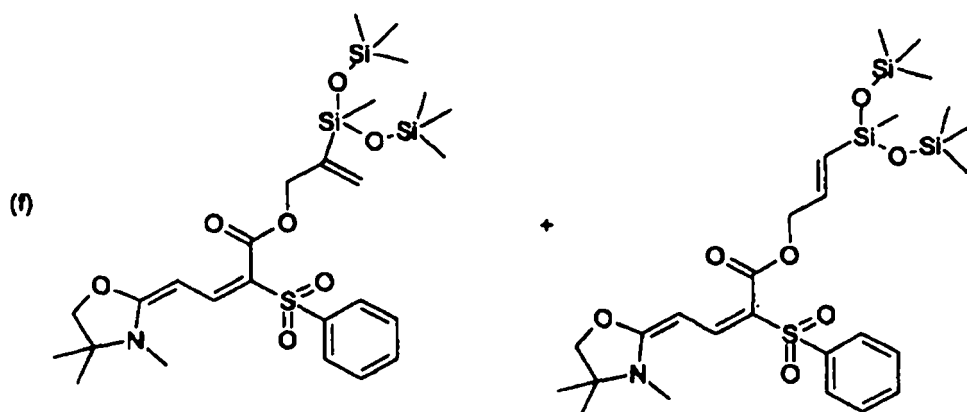
(d)



(e)



5. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por designar el compuesto de fórmula (2) tal como el de la fórmula (f) siguiente:



6. Composición cosmética o dermatológica que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina tal como se ha definido en una de las reivindicaciones precedentes.

7. Composición según la reivindicación 6, donde el o los compuestos silánicos, siloxánicos o polisiloxánicos de sulfona merocianina están presentes en proporciones que van del 0,01% al 20% en peso, preferiblemente del 0,1% al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por contener además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos activos en el UV-A y/o el UV-B hidrosolubles o liposolubles, o bien insolubles en los solventes cosméticos habitualmente utilizados.

9. Composición según la reivindicación 8, donde los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios son seleccionados entre los antranilatos, los derivados cinámicos, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de la benzofenona, los derivados de  $\beta,\beta$ -difetilacrilato, los derivados de triazina, los derivados de benzotriazol, los derivados de benzalmalonato, los derivados de bencimidazol, las imidazolinas, los derivados bisbenzoazolilo, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), los derivados de metilbis(hidroxifenilbenzotriazol), los derivados de benzoxazol, los polímeros filtro y siliconas filtro, los dímeros derivados de  $\alpha$ -alquilestireno, los 4,4-diarilbutadienos y sus mezclas.

10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada** por seleccionar el o los filtros UV orgánicos entre los compuestos siguientes:

Salicilato de etilhexilo,

Homosalato,

Metoxicinamato de etilhexilo

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

Benzoato de dietilaminohidroxibenzoilhexilo.

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

## ES 2 325 595 T3

Bisetilhexiloxifenolmetoxifeniltriazina,

Etilhexiltriazona,

5 Dietilhexilbutamidotriazona,

Metilenbisbenzotriazolitetrametilbutilfenol,

Drometrisol trisiloxano,

10

Polisilicona-15,

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

15

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

y sus mezclas.

20 11. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por el hecho de que los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios son pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, tratados o no.

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** por seleccionar dichos pigmentos o nanopigmentos entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de zirconio, de cerio y sus mezclas, tratados o no.

25 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizada** por incluir además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

30 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizada** por incluir además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrofilos o lipófilos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores y los agentes alcalinizantes o acidificantes.

35 15. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, del cabello, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo.

40 16. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 para la fabricación de productos de cuidado de la piel, de los labios, de las uñas, del cabello y/o del cuero cabelludo.

17. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 para la fabricación de productos de maquillaje.

45 18. Utilización de un compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6 en una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV.

50 19. Utilización de un compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6 como agente de control de la variación del color de la piel debida a las radiaciones UV.

55 20. Utilización de un compuesto silánico, siloxánico o polisiloxánico de sulfona merocianina tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 6 como agente fotoestabilizador de polímeros sintéticos tales como las materias plásticas o de vidrios, en particular vidrios de gafas o lentes de contacto.

60

65