



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 452**

51 Int. Cl.:
C07D 251/70 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04290959 .8**
86 Fecha de presentación : **09.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1471059**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2004**

54 Título: **2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina, composiciones cosméticas fotoprotectoras que contienen este compuesto y utilizaciones de dicho compuesto.**

30 Prioridad: **22.04.2003 FR 03 04922**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

72 Inventor/es: **Richard, Hervé**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 289 452 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 2 289 452 T3

DESCRIPCIÓN

2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina, composiciones cosméticas fotoprotectoras que contienen este compuesto y utilizaciones de dicho compuesto.

Derivado de s-triazina que posee 3 grupos para-aminobenzalmalonato particulares, composiciones cosméticas fotoprotectoras que contienen este derivado y utilizaciones de dicho derivado de s-triazina.

La invención se relaciona con un nuevo derivado de s-triazina que posee 3 grupos para-aminobenzalmalonato particulares y con sus utilizaciones en cosmética.

La invención se relaciona igualmente con composiciones fotoprotectoras que contienen este derivado de s-triazina que posee 3 grupos para-aminobenzalmalonato injertados a modo de filtros solares activos en el dominio de las radiaciones UV.

Se sabe que las radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el oscurecimiento 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, provocando el oscurecimiento 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 provocan, en particular, una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que dan lugar a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el arranque de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en determinados sujetos y pueden incluso ser el origen de reacciones fototóxicas o foto-alérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas tales 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 eritematígeno en presencia del filtro estudiado con respecto al tiempo de irradiación necesario para alcanzar este mismo umbral en ausencia de filtro.

Es, pues, deseable disponer de compuestos susceptibles de absorber los rayos UV-A.

Aparte de su poder filtrante de la radiación UV-A, los compuestos fotoprotectores buscados deben también presentar buenas propiedades cosméticas y una buena solubilidad en los solventes habituales, y especialmente 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 fotoestabilidad satisfactoria.

Entre todos los compuestos que se han preconizado a este efecto, se pueden citar especialmente los derivados de s-triazina que llevan substituyentes benzalmalonato descritos en la solicitud EP 0.507.691 de la Solicitante. Estos compuestos poseen, sin embargo, una liposolubilidad y una estabilidad fotoquímica que no son aún plenamente satisfactorias.

La solicitante ha descubierto de manera sorprendente un nuevo derivado de s-triazina que lleva 3 grupos para-aminobenzalmalonato particulares que tiene buenas propiedades absorbentes en la gama de los rayos UV-A largos y que presenta una solubilidad en los cuerpos grasos y una fotoestabilidad, así como cualidades cosméticas, netamente mejoradas con respecto a los derivados de s-triazina injertados por benzalmalonatos de la técnica anterior antes evocados.

La invención se relaciona con un derivado de s-triazina que lleva 3 grupos para-aminobenzalmalonato particular de fórmula (1) que se definirá más adelante con detalle.

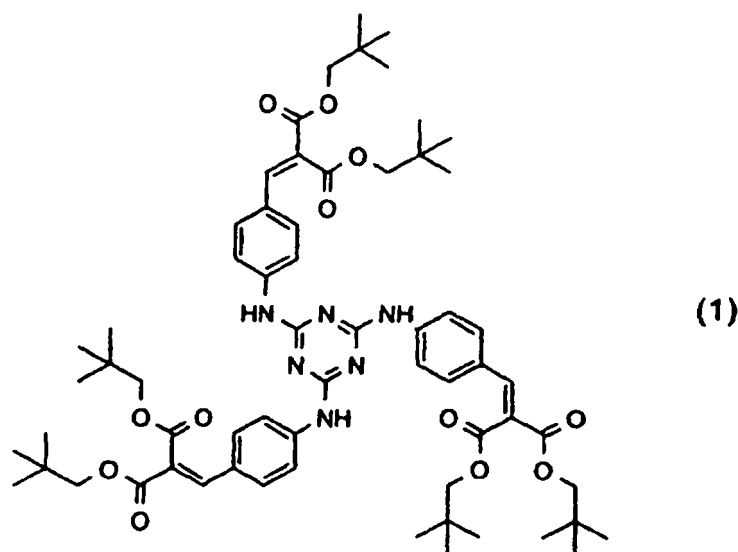
La invención se relaciona igualmente con una composición cosmética o dermatológica destinada a la fotoprotección de las materias queratínicas, que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos el compuesto de fórmula (1).

Otros objetos aparecerán a la luz de la descripción.

ES 2 289 452 T3

Los compuestos según la presente invención responden a la fórmula general (1) siguiente:

5
10
15
20
25



30 El compuesto de fórmula (1) está generalmente presente en la composición de la invención en proporciones comprendidas entre el 0,01% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

35 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.

40 Los filtros orgánicos complementarios son especialmente seleccionados entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados de dibenzoilmetano; 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 β,β -difenilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato distintos de los de la invención; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; los derivados bis-benzoazolilo 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(hidroxifenilbenzotriazol) 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 derivados de benzoxazol tales como los descritos en las solicitudes de patente EP 0.832.642, EP 1.027.883, EP 1.300.137 y DE 10.162.844; los polímeros filtro y siliconas filtro tales como los descritos especialmente en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 19.855.649; los 4,4-diarilbutadienos, tales como los descritos en las solicitudes EP 0.967.200, DE 19.746.654, DE 19.755.649, EP-A-1.008.586, EP 1.133.980 y EP 133.981, y sus mezclas.

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

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

55
60
65

PABA,

Etil-PABA,

Etildiisopropil-PABA,

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

Gliceril-PABA,

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

ES 2 289 452 T3

Derivados salicílicos:

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

5 Salicilato de etilhexilo, vendido bajo la denominación "NEO HELIOPAN OS" por HAARMANN y REIMER,

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

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

Derivados del dibenzoilmetano:

15 Butilmetoxidibenzoilmetano, vendido especialmente bajo la denominación comercial "PARSOL 1789" por HOFFMANN LA ROCHE,

Isopropildibenzoilmetano.

20 Derivados cinámicos:

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

25 Metoxicinamato de isopropilo,

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

30 Cinoxato,

Metoxicinamato de DEA,

35 Metilcinamato de diisopropilo,

Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

40 Derivados de β,β' -difenilacrilato:

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

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

45

Derivados de la benzofenona:

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

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

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

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

Benzofenona-5,

Benzofenona-6, vendida bajo la denominación comercial "Helisorb 11" por Norquay,

60 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,

65 Benzofenona-12,

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

ES 2 289 452 T3

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 y REIMER.

Derivados de la triazina:

Anisotriazina, 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:

Drometrisol trisiloxano, vendido bajo la denominación "Silatrisole" por RHODIA CHIMIE,

Metilénbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol, 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.

Derivados antranílicos:

Antranilato de mentilo, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN MA" por HAARMANN y REIMER.

Derivados de imidazolinas:

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

Derivados del benzalmalonato:

Poliorganosiloxanos con funciones 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.

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.

ES 2 289 452 T3

Los filtros UV orgánicos complementarios preferibles son seleccionados entre:

Salicilato de etilhexilo,

5 Metoxicinamato de etilhexilo,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

10

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

15

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

20

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

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidencialcanforsulfónico,

25

Fenildibencimidazol tetrasulfonato disódico,

Anisotriazina,

30

Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

Metilbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,

35

Drometrisol trisiloxano,

Polisilicona-15,

40

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.

45

Los filtros complementarios inorgánicos son seleccionados entre pigmentos o también nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos recubiertos 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 cuales son todos agentes fotoprotectores UV bien conocidos *per se*. Son además agentes clásicos de recubrimiento la alúmina y/o el estearato de aluminio. Tales nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no recubiertos, están en particular descritos en las solicitudes de patente EP 518.772 y EP 518.773.

50

Los filtros UV complementarios según la invención están, en general, 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 que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

55

Las composiciones cosméticas según la invención pueden contener además agentes de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), tales como la dihidroxiacetona (DHA).

60

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, los suavizantes, los humectantes, los antioxidantes, los hidratantes, los descamantes, los agentes anti-radicales, los agentes anti-polución, los antibacterianos, los agentes antiinflamatorios, los despigmentantes, los propigmentantes, los opacificantes, los estabilizadores, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los agentes repelentes contra insectos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, los antagonistas de la sustancia P, los antagonistas de la sustancia CGRP, las cargas, los pigmentos, los polímeros,

65

ES 2 289 452 T3

los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el campo cosmético y/o dermatológico.

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.

Entre los aceites que pueden formar parte de la composición de la fase grasa, se pueden citar especialmente:

- los aceites minerales, tales como el aceite de parafina y el aceite de vaselina;

- los aceites de origen animal, tales como el perhidroescualeno;

- los aceites de origen vegetal, tales como el aceite de almendra dulce, el aceite de aguacate, el aceite de ricino, el aceite de oliva, el aceite de jojoba, el aceite de sésamo, el aceite de cacahuete, el aceite de pepitas de uva, el aceite de colza, el aceite de copra, el aceite de avellana, la manteca de karité, el aceite de palma, el aceite de hueso de albaricque, el aceite de calofilo, el aceite de salvado de arroz, el aceite de germen de maíz, el aceite de germen de trigo, el aceite de soja, el aceite de girasol, el aceite de onagra, el aceite de cártamo, el aceite de pasionaria y el aceite de centeno;

- los aceites sintéticos, tales como el aceite de Purcellin, los ésteres como, por ejemplo, el miristato de butilo, el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el adipato de isopropilo, el adipato de etilhexilo, el estearato de butilo, el estearato de hexadecilo, el estearato de isopropilo, el estearato de octilo, el estearato de isocetilo, el oleato de decilo, el laurato de hexilo, el dicaprilato de propilenglicol y los ésteres derivados de ácido lanólico, tales como el lanolato de isopropilo y el lanolato de isocetilo, las isoparafinas y las poli-a-olefinas.

Como otros aceites utilizables en las composiciones según la invención, también se pueden citar los benzoatos de alcoholes grasos C₁₂-C₁₅ (Finsolv TN de FINETEX), los éteres, los derivados lipófilos de aminoácido tales como el N-lauroilsarcosinato de isopropilo (Eldew SL-205 de Ajinomoto), los alcoholes grasos tales como el alcohol láurico, cetílico, mirístico, esteárico, palmítico y oleico, así como el 2-octildodecanol, los acetilglicéridos, los octanoatos y decanoatos de alcoholes y de polialcoholes tales como los de glicol y de glicerol, los ricinoleatos de alcoholes y de polialcoholes tales como los de cetilo, los triglicéridos de ácidos grasos tales como los triglicéridos caprílico/cáprico, los triglicéridos de ácidos grasos saturados C₁₀-C₁₈, los aceites fluorados y perfluorados, la lanolina, la lanolina hidrogenada, la lanolina acetilada y finalmente los aceites de siliconas, volátiles o no.

Bien entendido, la fase grasa puede también contener uno o varios adyuvantes cosméticos lipófilos clásicos, como, por ejemplo, ceras, gelificantes lipófilos, tensioactivos y partículas orgánicas o minerales, y especialmente las que ya se utilizan de manera habitual en la fabricación y la obtención de las composiciones cosméticas antisolares.

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

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.

Los espesantes pueden ser especialmente seleccionados entre los polímeros acrílicos entrecruzados, como los Carbómeros, los polímeros entrecruzados de acrilatos/alquil(C₁₀-C₃₀)acrilatos del tipo Pemulen o el poliacrilato-3, vendido bajo la denominación VISCOPHOBE DB 1000 por Amerchol; las poliacrilamidas tales como la emulsión de poliacrilamida, isoparafina C₁₃-C₁₄ y laureth-7 vendida bajo la denominación SEPIGEL 305 por SEPPIC, los homopolímeros o copolímeros de AMPS, tales como el HOSTACERIN AMPS vendido por CLARIANT, las gomas de guar y las celulosas modificadas o no, tales como la goma de guar hidroxipropilada, la metilhidroxietilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, la goma de xantano y las sílices nanométricas de tipo Aerosil.

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

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.

Esta composición puede 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, una leche o en forma de un gel o de un gel crema, en forma de una loción, de un aceite, de polvo o de bastoncillo sólido, y estar eventualmente acondicionada 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.

ES 2 289 452 T3

Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de ésta puede incluir 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).

5 Cuando la composición cosmética según la invención es utilizada para el cuidado de la epidermis humana, puede presentarse en forma de suspensión o de dispersión en solventes o cuerpos grasos, en forma de dispersión vesicular no iónica o también en forma de emulsión, preferiblemente de tipo aceite-en-agua, tal como una crema o una leche, en forma de pomada, de gel, de gel crema, de aceite solar, de bastoncillo sólido, de polvo, de espuma aerosol o de spray.

10 Cuando la composición cosmética según la invención es utilizada para el cuidado del cabello, puede presentarse en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión vesicular no iónica y constituir, por ejemplo, una composición con aclarado, para aplicar antes o después de un champú, antes o después de una coloración o decoloración o antes, durante o después de una permanente o de un desrizado, una loción o un gel de peinado o de tratamiento, una loción o un gel para el cepillado o la ondulación, o una composición de permanente o de desrizado,
15 de coloración o decoloración del cabello.

Cuando se utiliza la composición como producto de maquillaje de las uñas, de los labios, de las pestañas, de las cejas o de la piel, tal como una crema de tratamiento de la epidermis, un fondo de color, una barra de rojo de labios, una sombra de párpados, un colorete para las mejillas, una máscara o un delineador, también llamado "eye liner",
20 puede presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, como emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite, dispersiones vesiculares no iónicas o también suspensiones.

A título indicativo, para las formulaciones antisolares según la invención que presentan un soporte de tipo emulsión aceite-en-agua, la fase acuosa (que incluye especialmente los filtros hidrófilos) representa generalmente de un 50 a un
25 95% en peso, preferiblemente de un 70 a un 90% en peso, con respecto al conjunto de la formulación; la fase oleosa (que incluye especialmente los filtros lipófilos) de un 5 a un 50% en peso, preferiblemente de un 10 a un 30% en peso, con respecto al conjunto de la formulación, y el o los (co)emulsor(es) de un 0,5 a un 20% en peso, preferiblemente de un 2 a un 10% en peso, con respecto al conjunto de la formulación.

30 Las composiciones según la invención pueden presentarse en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención y ser 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 por el experto en la técnica y comprenden las bombas no aerosoles o "atomizadores", los recipientes aerosoles que incluyen un propulsor, así como las bombas aerosoles que utilizan aire comprimido como propulsor. Estos últimos están descritos en las patentes EE.UU. 4.077.441 y EE.UU.
35 4.850.517 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

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 y el triclorofluorometano. Están preferiblemente presentes en
40 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 del compuesto de fórmula (1) definido anteriormente en una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV.

45 Otro objeto de la invención es la utilización del compuesto de fórmula (1) 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 del compuesto de fórmula (1) definido anteriormente como agente fotoestabilizador de polímeros sintéticos tales como las materias plásticas o de vidrio, en particular vidrios de gafas o
50 lentillas de contacto.

Se van a dar ahora ejemplos concretos que ilustran la invención.

55

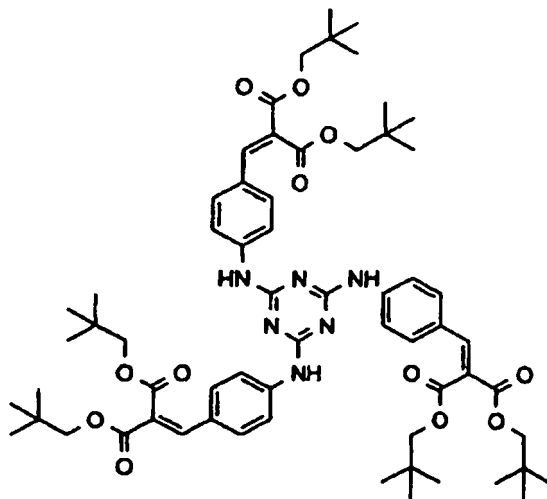
60

65

ES 2 289 452 T3

Ejemplo 1

Preparación de 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina



Primera etapa

Preparación de malonato de dineopentilo

En un reactor montado sobre una Dean Stark, se llevan a reflujo durante 3 horas ácido malónico (40 g, 0,38 moles) y alcohol neopentílico (77,5 g, 0,88 moles) en 110 ml de tolueno en presencia de 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se elimina el agua formada por azeotropía. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca sobre sulfato de sodio. Tras la filtración y la evaporación del solvente a vacío, se obtienen 88 g (Rendimiento del 94%) de malonato de dineopentilo en forma de un aceite incoloro que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa

Preparación de 4-nitrobenzalmalonato de dineopentilo

En un matraz equipado con una Dean Stark montada sobre un refrigerante y bajo burbujeo de nitrógeno, se ponen p-nitrobenzaldehído (49,5 g, 0,33 moles) y malonato de dineopentilo (80 g, 0,33 moles) en 200 ml de tolueno. Se añade el catalizador preparado con anterioridad, ácido acético (2 ml) y piperidina (3,3 ml) en suspensión en 2 ml de tolueno. Se lleva la mezcla con agitación a reflujo durante 5 horas y se elimina por medio de la Dean Stark el agua formada. Fueron necesarias dos adiciones de las mismas cantidades de catalizador.

Se vierte la mezcla de reacción enfriada en agua y se extrae con diclorometano. Se lava la fase orgánica con agua, se seca después y se concentra a presión reducida hasta un volumen de 150 ml. Se añaden 50 ml de isopropanol y se deja cristalizar. Se filtra el sólido obtenido y se recrystaliza en isopropanol. Se obtienen así 68 g (Rendimiento del 55%) de 4-nitrobenzalmalonato de dineopentilo en forma de cristales beis claro y se utilizan tales cuales en la etapa siguiente.

Tercera etapa

Preparación de 4-aminobenzalmalonato de dineopentilo

Bajo agitación y burbujeo de nitrógeno, se dispersa el derivado de la etapa anterior (67 g, 0,178 moles) en 80 ml de ácido acético. Se añaden 120 ml de agua. Se calienta la mezcla a 50°C. Se añade hierro (107 g) en porciones sin pasar de una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 1 hora). Se añade luego gota a gota ácido acético (120 ml) sin pasar de una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 2 horas). Se calienta 4 horas más a 55°C. Se enfría, se añade agua y se extrae con diclorometano. Se lava la fase orgánica con agua, con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua y se seca luego sobre sulfato de sodio. Después de concentrar a presión reducida, se obtiene un sólido amarillo. Se recrystaliza éste en una mezcla de heptano y de 1,2-dicloroetano. Se obtienen así 43 g (Rendimiento del 69%) de 4-aminobenzalmalonato de dineopentilo en forma de cristales amarillos fibrosos que se utilizan tales cuales en la etapa siguiente.

ES 2 289 452 T3

Cuarta etapa

Preparación del derivado del ejemplo 1

5 Se dispersa el derivado anterior (42 g, 0,12 moles) en 600 ml de tolueno bajo burbujeo de nitrógeno. Se lleva la mezcla a 70°C y se vierte gota a gota una solución de cloruro de cianurilo (7,5 g, 0,04 moles) en 100 ml de tolueno. Se calienta entonces a 90°C durante 2 horas bajo desgasificación de nitrógeno. Después de enfriar, se lava la fase orgánica con agua y luego con una solución acuosa de bicarbonato de sodio. Se concentra a presión reducida. Se solubiliza el residuo obtenido en una mezcla de 1,2-dicloroetano 98:isopropanol 2. Se obtienen tras una filtración rápida sobre un
10 lecho de sílice y evaporación de los solventes y sacado 43 g (Rendimiento del 97%) del derivado del ejemplo 1 en forma de un polvo amarillo claro amorfo:

Pf: 95-150°C.

15 UV (Etanol) $\lambda_{\text{m\acute{a}s}}$ = 356 nm; $\epsilon_{\text{m\acute{a}s}}$ = 109.810; $E_{1\%}$ = 956.

Ejemplo de formulación en una emulsión AC/AG

20 Ingredientes	Composición (% en peso)
25 Mezcla de monoestearato de glicerilo/estearato de polietilenglicol con 100 OE (SIMULSOL 165 - Seppic)	1
30 Ácido esteárico (STEARINE TP 1200 PASTILLES - Stearinerie Dubois)	1,5
35 Polidimetilsiloxano (200 FLUID 350 CS - Dow Corning)	0,5
Alcohol cetílico (LANETTE 16 NF - Cognis)	0,5
40 Mezcla de cetilestearilglucósido/alcohol cetilestearílico (MONTANOV 68 - Seppic)	2
Trietanolamina	0,45
45 Triglicérido de ácido cáprico/caprílico (MYRITOL 317 - Cognis)	10
Compuesto del ejemplo 1	5
Glicerina	5
50 Goma de xantano (KELTROL T - CP kelco)	0,1
55 Copolímero de ácido acrílico/acrilatos de alquilo (C ₁₀ /C ₃₀) entrecruzado (PEMULEN TR-1 - Noveon)	0,12
Conservante	1
Trietanolamina	cs pH
60 Agua desmineralizada	csp 100 g

65

ES 2 289 452 T3

Fotoestabilidades comparadas entre un compuesto de la técnica anterior y el compuesto según la invención del ejemplo 1

Productos estudiados

2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina = técnica anterior (ejemplo 1 de la patente EP 507.691).

2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina = Ejemplo 1 según la invención.

Se disolvieron los dos productos al 5% en peso en aceite Miglyol 812. Se extendieron aproximadamente 10 mg de solución oleosa sobre 10 cm² en la superficie de un disco hueco de vidrio esmerilado; la cantidad es determinada por pesada.

Se irradian las películas de las soluciones oleosas durante una hora con ayuda de un simulador solar ORIEL (UVA = 14,2 mW/cm²; UVB = 0,41 mW/cm²) y se extraen luego con 10 ml de etanol con un 10% de isopropanol y pase de 5 minutos por ultrasonidos. Se hacen las cuantificaciones de los productos por HPLC de los extractos.

Condiciones de HPLC: columna: UP5WOD-25QS, 250*4,6 mm, 5 μm, Interchrom; eluyente: metanol (ejemplo comparativo 1) y 96% de metanol + 4% de agua (ejemplo 1); caudal: 1 ml/min.; volumen inyectado: 10 μl; detección: disposición de diodos; tr (min.): 5,2 (ejemplo comparativo) y 14,9 (ejemplo 1).

Las razones de pérdida son determinadas por comparación de las cantidades de producto presente en las muestras irradiadas y en los controles no irradiados preparados simultáneamente y tratados de la misma forma (medias de 3 muestras; S = superficie/mg de solución): % de pérdida = 100*(S0-Sirr)/S0.

Resultados de fotoestabilidad

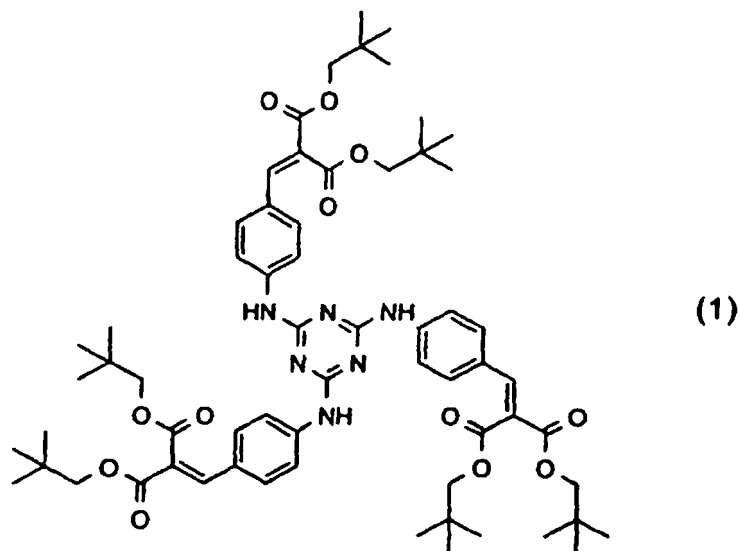
Compuestos	Ensayo	% de desaparición
Compuesto (técnica anterior)	1	11
Compuesto (técnica anterior)	2	10
Compuesto (técnica anterior)	3	9
Ejemplo 1	4	3
Ejemplo 1	5	5
Ejemplo 1	6	4

Compuesto de la técnica anterior: La pérdida en el Miglyol está comprendida entre el 9 y el 11% después de una hora de exposición al simulador de una película de 1 mg/cm² de solución al 5%.

Ejemplo 1: La pérdida en el Miglyol está comprendida entre el 3 y el 5% después de una hora de exposición al simulador de una película de 1 mg/cm² de solución al 5%.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto que responde a la fórmula (1) siguiente:



30 2. Composición cosmética o dermatológica destinada a la fotoprotección de las materias queratínicas, **caracterizada** por contener en un soporte cosméticamente aceptable al menos el compuesto de fórmula (1) según la reivindicación 1.

35 3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por estar presente el compuesto de fórmula (1) en la composición en un contenido que va del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente que va del 0,1% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

40 4. Composición según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** por presentarse dicho soporte cosméticamente aceptable en forma de una emulsión de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite.

5 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizada** por contener además uno o varios filtros orgánicos o inorgánicos complementarios activos en el UV-A y/o el UV-B.

45 6. Composición según la reivindicación 5, **caracterizada** por seleccionar dichos filtros orgánicos entre los antranilatos, los derivados cinámicos, los derivados de dibenzoilmetano, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de triazina distintos de los definidos en las reivindicaciones precedentes, los derivados de la benzofenona, los derivados de β,β -difenilacrilato, los derivados de benzotriazol, los derivados de benzalmalonato distintos de los definidos en las reivindicaciones precedentes, los derivados de bencimidazol, las imidazolinas, los derivados bisbenzoazolilo, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), los derivados de metileno bis(hidroxifenilbenzotriazol), los derivados de benzoxazol, los polímeros filtro y siliconas filtro, los dímeros derivados de α -alquilestireno, los 4,4-diarilbutadienos y sus mezclas.

55 7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada** por seleccionar dichos filtros orgánicos complementarios entre:

Salicilato de etilhexilo,

Metoxicinamato de etilhexilo,

60 Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

65 Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

ES 2 289 452 T3

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

5 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

4-Metilbencilidenalcanfor,

10 Ácido tereftalilidendialcanforsulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

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

15 Anisotriazina,

Etilhexiltriazona,

20 Dietilhexilbutamidotriazona,

Metilbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,

Drometrisol trisiloxano,

25 Polisilicona-15,

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

30 2,4-Bis[5-(1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina y

sus mezclas.

35 8. Composición según la reivindicación 5, **caracterizada** por ser los filtros complementarios inorgánicos pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no.

9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por seleccionar dichos pigmentos o nanopigmentos entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de zirconio o de cerio y sus mezclas, recubiertos o no.

40 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** por incluir además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

45 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** por contener además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, los suavizantes, los humectantes, los anti-oxidantes, los hidratantes, los descamantes, los agentes anti-radicales, los agentes anti-polución, los antibacterianos, los agentes antiinflamatorios, los despigmentantes, los propigmentantes, los opacificantes, los estabilizadores, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los agentes repelentes de insectos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, los antagonistas de la sustancia P, los antagonistas de la sustancia CGRP, las cargas, los pigmentos, los polímeros, los propulsores y los agentes alcalinizantes o acidificantes.

50 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por tratarse de una composición protectora de la epidermis humana o de una composición antisolar y por presentarse en forma de una dispersión vesicular no iónica, de una emulsión, en particular de una emulsión de tipo aceite-en-agua, de una crema, de una leche, de un gel, de un gel crema, de una suspensión, de una dispersión, de un aceite, de un polvo, de un bastoncillo sólido, de una espuma o de un spray.

55 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por tratarse de una composición de maquillaje de las pestañas, de las cejas, de las uñas o de la piel y por presentarse en forma sólida o pastosa, anhidra o acuosa, de una emulsión, de una suspensión o de una dispersión.

60 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por tratarse de una composición destinada a la protección del cabello contra los rayos ultravioletas y por presentarse en forma de champú, de loción, de gel, de emulsión o de dispersión vesicular no iónica.

65 15. Utilización del compuesto de fórmula (1) definido en la reivindicación 1 en una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV.

ES 2 289 452 T3

16. Utilización del compuesto de fórmula (1) definido en la reivindicación 1 en una composición cosmética como agente de control de la variación del color de la piel debida a las radiaciones UV.

5 17. Utilización del compuesto de fórmula (1) definido en la reivindicación 1 como agente fotoestabilizador de polímeros sintéticos o de vidrios.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65