



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 323**

51 Int. Cl.:
C08G 77/04 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04292615 .4**
96 Fecha de presentación : **04.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1535947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno, composiciones fotoprotectoras que los contienen; utilizaciones.**

30 Prioridad: **25.11.2003 FR 03 50900**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2010

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

72 Inventor/es: **Richard, Herve**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 338 323 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 2 338 323 T3

DESCRIPCIÓN

Compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno, composiciones fotoprotectoras que los contienen; utilizaciones.

La invención se relaciona con nuevos compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno.

La invención se relaciona con la utilización de compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno en composiciones cosméticas como agentes de filtración de los rayos UV-A.

La invención se relaciona con composiciones fotoprotectoras que contienen compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno a modo de filtros solares activos en el ámbito de las radiaciones UV y más particularmente en el ámbito de las radiaciones UV-A.

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. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una creciente demanda de medios de control de este bronceado natural. Conviene, pues, filtrar esta radiación UV-B.

Se sabe igualmente que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, provocan el oscurecimiento de la piel y, 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 dan lugar a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen la activación 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. Es, pues, deseable filtrar también la radiación UV-A.

Existe hoy en día una necesidad cada vez más importante de buscar compuestos aromáticos eficaces para la filtración de las radiaciones UV-A, y preferentemente en la gama de 340 a 400 nm (gama llamada de los UV-A largos o UVA-I). Aparte de su buena eficacia de fotoprotección en esta gama, los filtros UV-A buscados deben presentar buenas propiedades cosméticas, una buena solubilidad en los solventes habituales y en particular en los cuerpos grasos, tales como los aceites y las grasas y una buena resistencia al agua y a la transpiración (remanencia), así como una fotoestabilidad satisfactoria.

Existe actualmente en el mercado de los filtros UV un número limitado de compuestos orgánicos eficaces frente a los rayos UV-A y especialmente de los UV-A largos.

En este sentido, una familia de filtros UV-A particularmente eficaz en la gama de los UV-A está actualmente constituida por los derivados del dibenzoilmetano, y especialmente el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que presentan, en efecto, un fuerte poder de absorción intrínseco. Estos derivados del dibenzoilmetano, que son ahora productos bien conocidos *per se* a modo de filtros activos en los UV-A, están especialmente descritos en las solicitudes de patentes francesas FR-A-2.326.405 y FR-A-2.440.933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0.114.607; el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano está por otra parte actualmente propuesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la Sociedad HOFFMANN LAROCHE.

Desafortunadamente, los derivados del dibenzoilmetano resultan ser productos relativamente fotosensibles a la radiación UV-A, es decir, más concretamente, que presentan una molesta tendencia a degradarse más o menos rápidamente bajo la acción de esta última. Así, esta carencia substancial de estabilidad fotoquímica de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación ultravioleta a la que por naturaleza están destinados a someterse, no permite garantizar una protección constante durante una exposición solar prolongada, de tal forma que se deben efectuar aplicaciones repetidas a intervalos de tiempo regulares y próximos por parte del usuario para obtener una protección eficaz de la piel contra los rayos UV.

Otra dificultad, independiente de la antes citada, encontrada con los derivados de dibenzoilmetano es que se trata de filtros lipofílicos que presentan la particularidad, aunque también el inconveniente, de ser sólidos a temperatura ambiente. Por ello, su utilización en una composición cosmética antisolar implica ciertas restricciones a nivel de su formulación y de su utilización, en particular cuando se trata de encontrar solventes que permitan solubilizarlos correctamente, solos o conjuntamente con otros filtros.

Existe, pues, una necesidad de buscar nuevas familias de compuestos aromáticos que sean eficaces en materia de filtración en la gama de los UV-A y especialmente en la de los UVA largos, pero que sean fotoestables y presenten igualmente una buena solubilidad en los solventes habituales y buenas propiedades cosméticas, así como una buena resistencia al agua y a la transpiración (remanencia).

Se conocen por la técnica anterior siliconas filtro, tales como, en la solicitud WO03/027168, siliconas con función éster cinamato; en la solicitud EP 0.712.855, diorganosiloxanos con cadenas cortas lineales o cíclicas que presentan

unidades filtrantes con función sulfonamida seleccionadas en el seno de los derivados de bencilidenalcanfor, de los benzotriazoles, de las benzofenonas o de los bencidazoles; y en la solicitud EP 845.466, siliconas filtro con función cinamamida, benzalmalonamida o benzalmalonato. Se conocen por la solicitud JP 2002 053527 compuestos 4,4-diarilbutadieno no siliconados.

5

La Solicitante descubrió de manera sorprendente una nueva familia de compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno que permiten alcanzar estos objetivos.

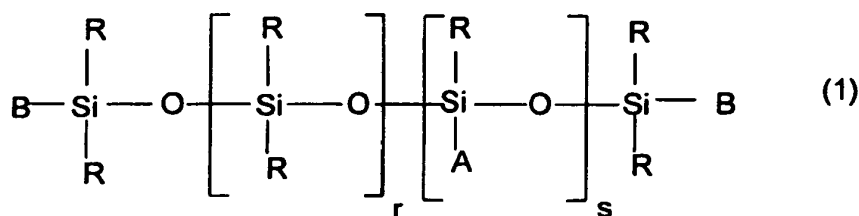
Un objeto de la presente invención consiste en una nueva familia de compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula general (1) o (2) que se definirán con detalle más adelante.

La invención se relaciona con la utilización de al menos un compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula general (1) o (2), que se definirá con detalle más adelante, en la preparación de composiciones cosméticas o dermatológicas como agente de filtración de los rayos de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm.

La invención se relaciona con composiciones fotoprotectoras que contienen al menos un compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula general (1), que se definirá con detalle más adelante.

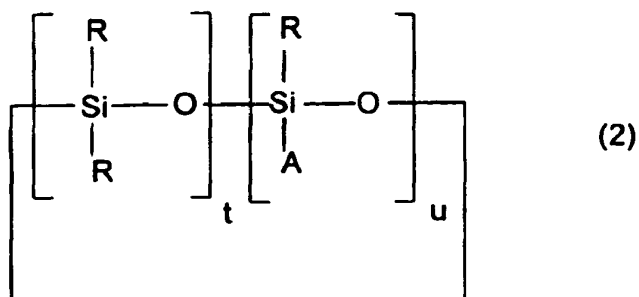
Los compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno según la invención están en forma aislada o de mezcla y corresponden a una de las fórmulas generales (1) o (2) siguientes:

25



30

35



40

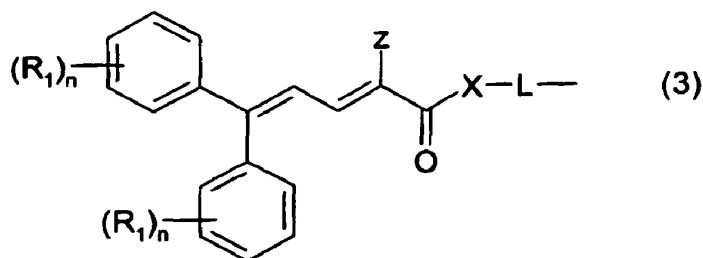
45

en las cuales:

50

- A designa un radical de la fórmula (3) siguiente:

55



60

en la cual:

65

- los radicales R₁, iguales o diferentes, designan un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un radical alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, pudiendo formar 2 grupos R₁ adyacentes conjuntamente un anillo de alquilendioxi C₁-C₃;

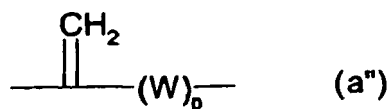
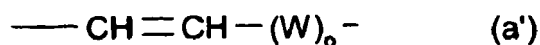
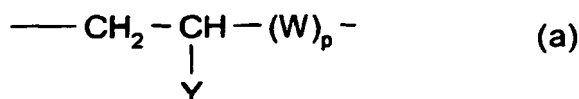
ES 2 338 323 T3

- n es un número entero de 0 a 2;

- el radical Z designa hidrógeno; $-(C=O)OR_2$, $-(C=O)R_3$, $-(C=O)NR_4R_5$, $-SO_2R_6$, $-CN$ o $-(C=O)-X-L-$;

5 - X designa $-O-$ o $-NR_4-$;

- L es un radical divalente que permite la unión del radical A sobre la cadena siliconada y que responde a una de las fórmulas (a), (a') o (a'') siguientes:



en las cuales:

30 - W es un radical alquileo C_1-C_6 lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente substituido por un radical hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, saturado o insaturado;

- Y representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, saturado o insaturado;

35 - p es 0 ó 1;

40 - los radicales R, idénticos o diferentes, designan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, C_1-C_{20} , un grupo fenilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo o un grupo trimetilsililoxi, siendo al menos un 80% en número de los radicales R metilo;

- los B, idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales R y el radical A;

45 - r es un número que varía de 0 a 50;

- s es un número que varía de 0 a 20 y, si s es 0, al menos uno de los dos símbolos B es A;

- u es un número que varía 1 a 6, inclusive;

50 - t es un número que varía de 0 a 10;

- t + u es superior o igual a 3;

55 - el radical R_2 designa hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado;

- el radical R_3 designa un radical alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un arilo C_6-C_{12} ;

- los radicales R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado;

60 - el radical R_6 es un radical alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un arilo C_6-C_{12} ;

65 a condición de que, cuando están presentes 2 grupos $(C=O)-X-L-$, L no esté unido más que a un solo grupo A o B de las fórmulas (1) o (2), es decir, que s = 1 siendo B diferente de A o s = 0 y un solo B es A para la fórmula (1) y u = 1 para la fórmula (2).

ES 2 338 323 T3

Aunque en la fórmula (3) anterior sólo estén representados los isómeros en los cuales el sustituyente Z está en posición cis con respecto al sustituyente diarilo, se ha de entender que esta fórmula engloba también el isómero correspondiente.

5 En las fórmulas (1) y (2) anteriores, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y pueden ser 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.

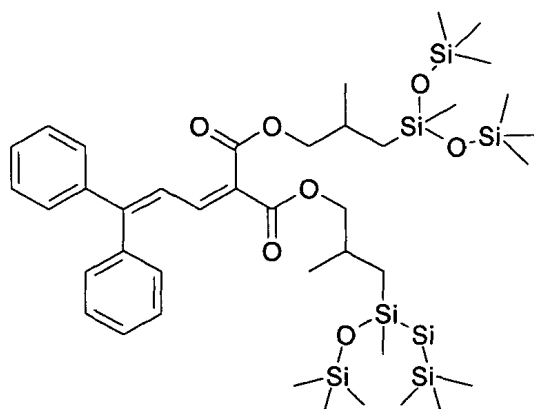
10 En la fórmula (3) anterior, los radicales alcoxi pueden ser lineales o ramificados y pueden ser especialmente seleccionados en el seno de los radicales metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi e isobutoxi. El radical alcoxi particularmente preferido es el radical metoxi.

15 En la fórmula (1) anterior, los radicales arilo son preferentemente fenilo.

Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de fórmula (1) o (2) que entran dentro del marco de la presente invención son oligómeros o polímeros estadísticos que presentan preferentemente al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

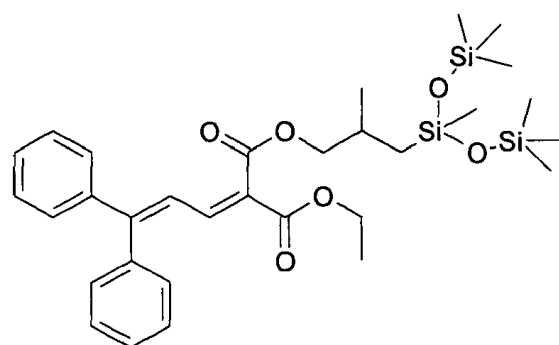
- 20 - el radical Z designa $-(C=O)R_3$, $-CN$ o $-(C=O)-X-L-$;
- R_3 designa un radical alquilo C_1-C_4 y aún más preferiblemente etilo;
- R es alquilo C_1-C_4 y aún más preferiblemente metilo;
- 25 - B es alquilo C_1-C_4 y aún más preferiblemente metilo (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1));
- r varía de 0 a 10 inclusive; s varía de 0 a 6 inclusive (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1));
- 30 - t+u varía de 3 a 5 (en caso de que el compuesto sea de fórmula (2));
- n es 0;
- W designa CH_2 ;
- 35 - p es 1;
- Y designa H o CH_3 .

40 Entre los diorganosiloxanos de fórmula (1) preferidos, se pueden citar los compuestos A, B, C y D de las fórmulas siguientes:

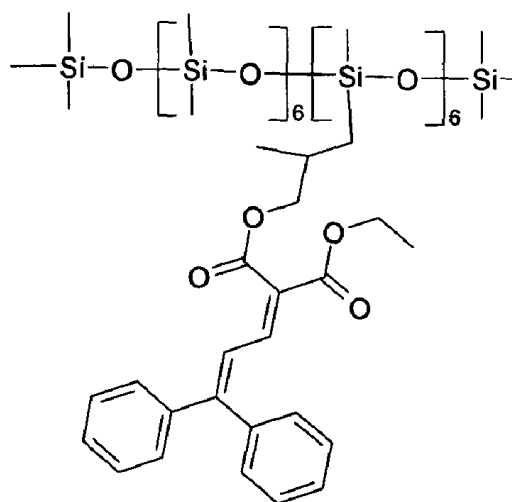


60 **Compuesto A**

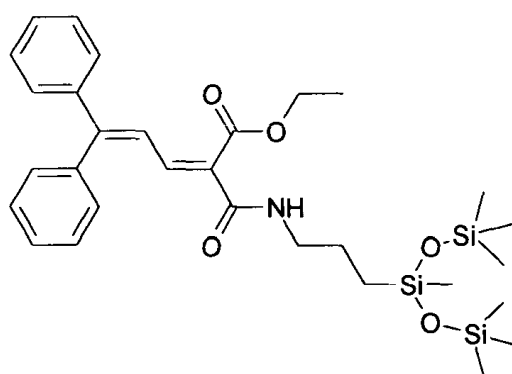
65



Compuesto B



Compuesto C

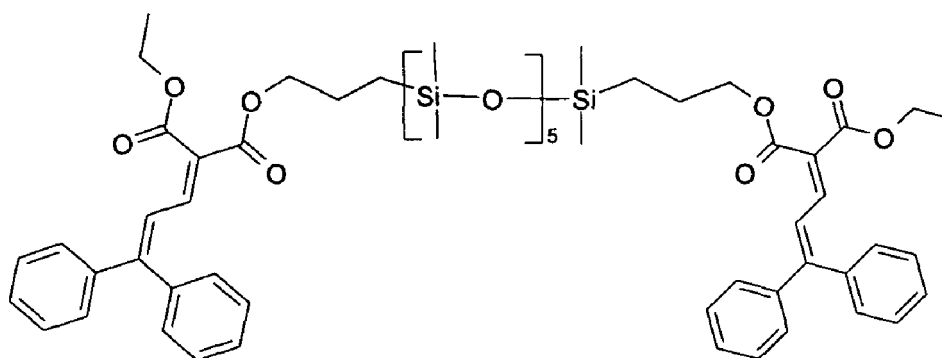


Compuesto D

55

60

65



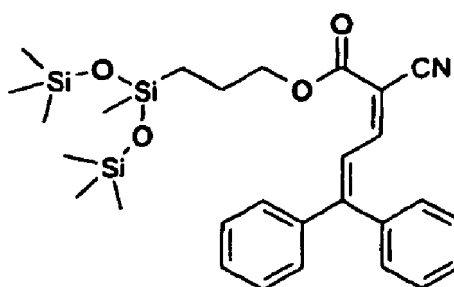
Compuesto E

Una familia de compuestos diorganosiloxánicos con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula (1) o (2) particularmente preferidos está constituida por aquéllos para los cuales Z designa -CN. Estos compuestos particulares son eficaces en la gama de los rayos UVA largos (340-400 nm).

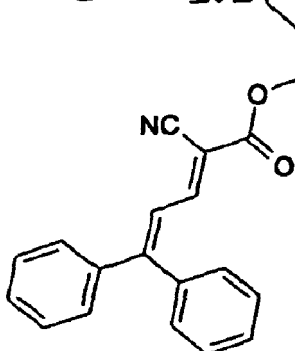
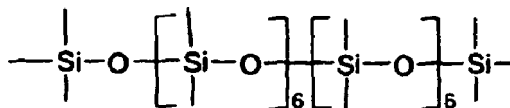
Entre estos compuestos, se utilizarán preferentemente los que presenten al menos una de las características siguientes, y aún más preferiblemente el conjunto de las características siguientes:

- R es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo;
- B es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1));
- r varía de 0 a 10 inclusive; s varía de 0 a 6 inclusive (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1));
- t+u varía de 3 a 5 (en caso de que el compuesto sea de fórmula (2));
- n es 0;
- W designa CH₂;
- p es 1;
- Y designa H o CH₃.

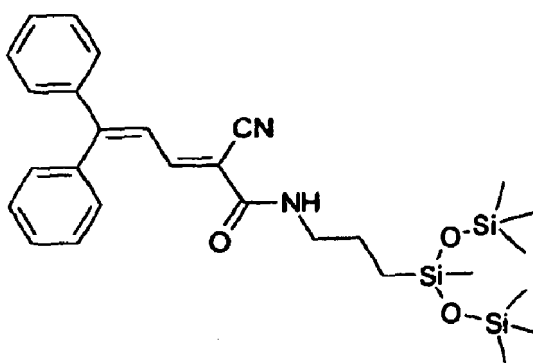
Entre estos compuestos de fórmula (1), se utilizarán aún más particularmente los compuestos F, G, H, I, J siguientes:



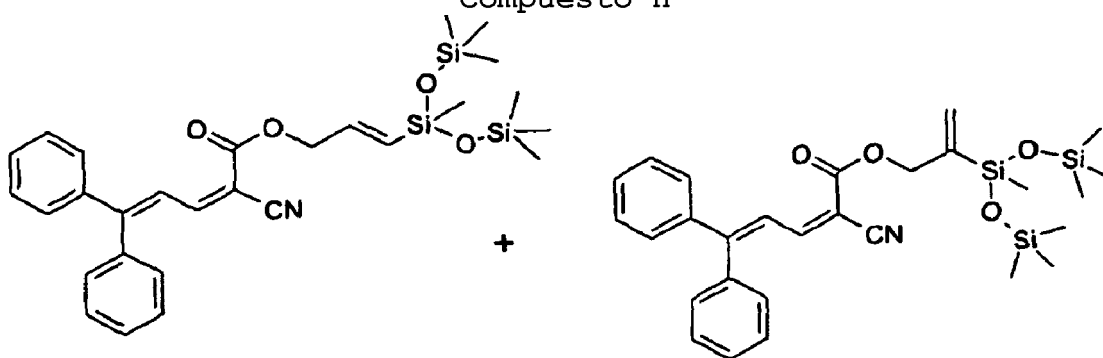
Compuesto F



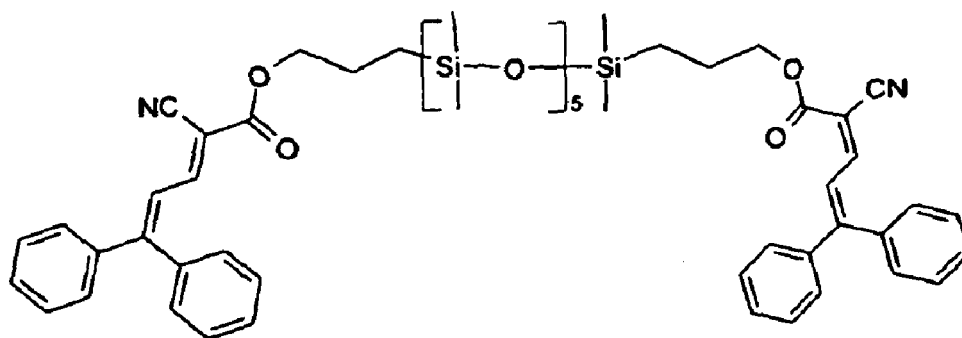
Compuesto G



Compuesto H



Compuestos I



Compuesto J

ES 2 338 323 T3

Para preparar los derivados de fórmula (1) o (2), se puede proceder de forma clásica llevando a cabo una reacción de hidrosililación a partir del derivado siloxánico correspondiente, en el cual, por ejemplo, todos los radicales A son átomos de hidrógeno. Este derivado será denominado a partir de aquí derivado con SiH y la ruta de síntesis correspondiente será denominada (Ruta 1).

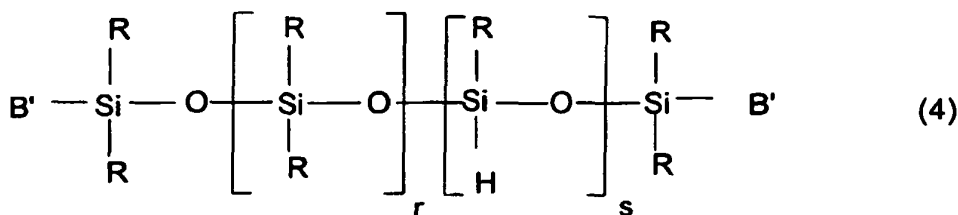
5

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, en general, disponibles comercialmente. Están, por ejemplo, descritos en las patentes americanas US-A-3.220.972, US-A-3.697.473 y US-A-4.340.709.

10

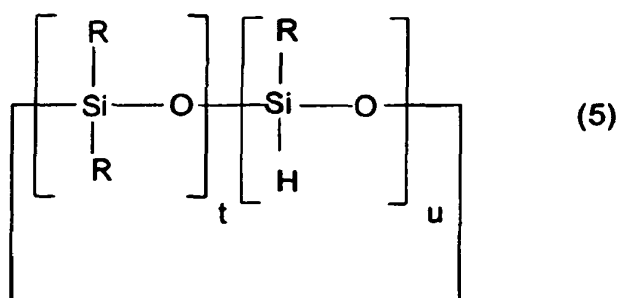
Los derivados con SiH correspondientes, respectivamente, a los compuestos de las fórmulas (1) y (2) pueden ser, por lo tanto, representados por las fórmulas (4) y (5) siguientes:

15



20

25



30

35

en las cuales:

40

- R, r, s, t y u tienen el significado dado anteriormente para las fórmulas (1) y (2) y
- los B', idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales R y un átomo de hidrógeno.

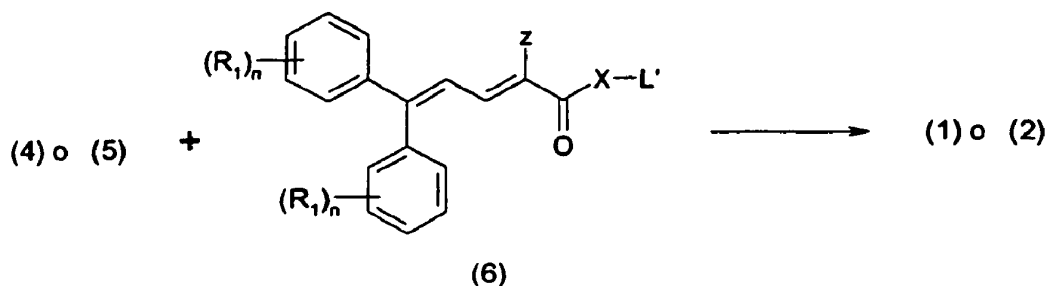
45

Con el fin de preparar los compuestos siloxánicos de la invención de las fórmulas (1) o (2) anteriores, se procede de la manera siguiente: (Esquema 1): sobre el derivado con SiH de fórmula (4) o (5) correspondiente, se efectúa una reacción de hidrosililación en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de platino sobre un derivado orgánico de 4,4-diarilbutadieno de la fórmula (6) siguiente:

50

Esquema 1

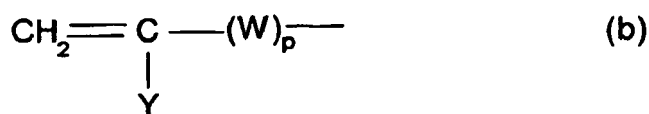
55



60

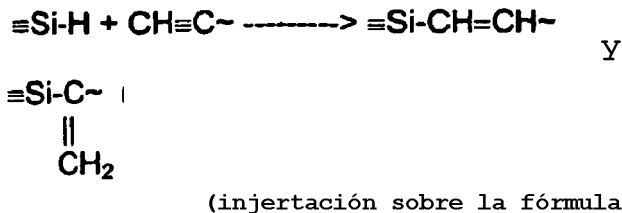
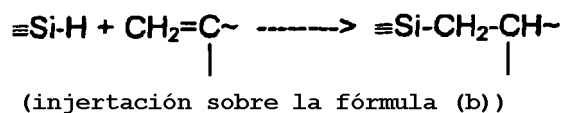
65

en la cual R₁, Z, X y n tienen el mismo significado que en la fórmula (3) anterior y L' responde a una de las dos fórmulas (b) y (b') siguientes:

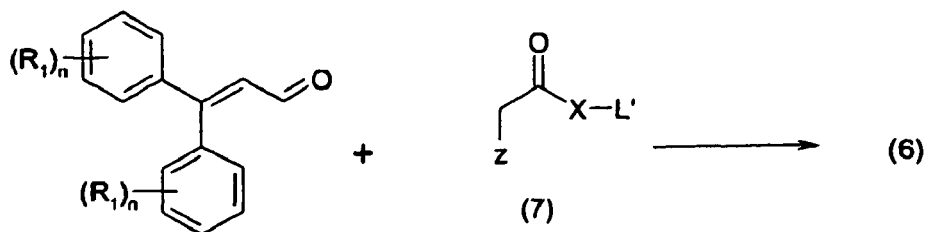


en las cuales Y, W y p tienen los mismos significados que en las fórmulas (a), (a') y (a'') anteriores.

La reacción de hidrosililación es, pues, efectuada según una de las dos reacciones siguientes:



Los derivados de fórmula (6) son obtenidos por condensación de Knoevenagel de un derivado de β-fenilcinamal-dehído sobre un derivado de fórmula (7) como se describe en la patente EP 916.335:



donde los radicales R₁, Z, X, L' y n tienen el mismo significado que en las fórmulas (3) y (6) anteriores.

Los derivados de fórmula (7) son obtenidos por alquilación de los derivados ácidos correspondientes mediante haluros de alquenos o de alquinos correspondientes.

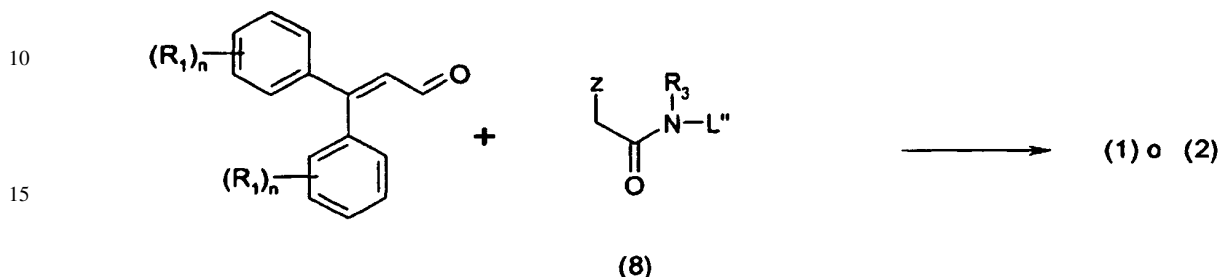
Como derivados de tipo Z-CH₂-X-L', se pueden citar el malonato de dialilo (RN 1797-75-7), el cianoacetato de alilo (RN 13361-32-5) o el acetoacetato de 2-propenilo (RN 1118-84-9), que son productos comerciales.

ES 2 338 323 T3

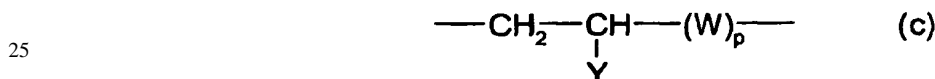
En el caso de los derivados amida de diorganosiloxanos (X representa NR₃), otra ruta de síntesis (Ruta 2) de obtención de los compuestos de las fórmulas (1) o (2) consiste en hacer reaccionar a un derivado de β-fenilcinamaldehído sobre un aminodiorganosiloxano de la fórmula (8) siguiente:

5

Esquema 2



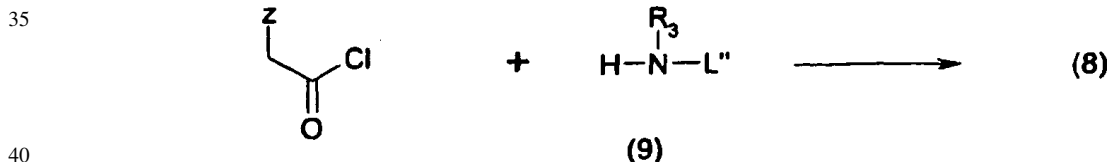
20 donde los radicales R₁, Z, R₃ y n tienen el mismo significado que en las fórmulas anteriores y L'' responde a la fórmula (c) siguiente:



30 donde Y, W y p tienen los mismos significados que en la fórmula (a) anterior.

30

Estos derivados (8) pueden ser obtenidos por condensación de un cloruro de ácido sobre los aminodiorganosiloxanos de la fórmula (9) siguiente:



45 donde Z, R₃ y L'' tienen los mismos significados que en las fórmulas anteriores.

45

Como derivados de tipo Z-CH₂-COCl, se pueden citar el cloruro del ácido cianoacético o el cloruro del ácido monoetilmalónico, que son productos comerciales.

50 Se describe la preparación de los aminosiloxanos de fórmula (9), por ejemplo, en GB 2.185.984. Como aminosiloxanos particularmente convenientes para la preparación de los compuestos según la invención, se pueden citar el aminopropilheptametiltrisiloxano, el aminoisobutilheptametiltrisiloxano, o también las trimetilsililamodimeticonas tales como: el producto vendido bajo la denominación comercial "X2-8260" por la sociedad DOW CORNING, con un índice de amina de 2,8 meq./gramo; el producto vendido bajo la denominación comercial "SLM 55051/3" por la sociedad WACKER, con un índice de amina de 0,47 meq./gramo; los PDMS dimetilalquilo C₁₂, tales como el producto vendido bajo la denominación comercial "SLM 23046/1" por la sociedad WACKER, con un índice de amina de 1,2 meq./gramo; los polimetilalquil(graso)arilalquilsiloxanos α,ω-trimetilados, tales como el producto vendido bajo la denominación comercial "SLM 23056/2" por la sociedad WACKER, con un índice de amina de 1,3 meq./gramo; o los PDMS cuyo radical NH₂ está en posición α y ω sobre un sitio alquilo, tales como los productos vendidos bajo las denominaciones comerciales "TEGOMER A-SI 2120", con un índice de amina de 1,95 meq./gramo, y "TEGOMER A-SI 2320", con un índice de amina de 0,86 meq./gramo, por la sociedad GOLDSCHMIDT.

60

La preparación de los aminosiloxanos cíclicos está, por ejemplo, descrita en el artículo de A. Kopylov, Zh. Obshch. Khim., 54(2), 367-71 (1984).

65 Los compuestos de fórmula (1) están generalmente presentes en la composición de la invención en proporciones comprendidas entre el 0,01% y el 20% en peso, preferentemente entre el 0,1% y el 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

ES 2 338 323 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, 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 de dibenzoilmetano; los derivados salicílicos; los derivados del alcanfor; los derivados de triazina, tales como los descritos en las solicitudes de patente EE.UU. 4.367.390, EP 863.145, EP 517.104, EP 570.838, EP 796.851, EP 775.698, EP 878.469, EP 933.376, EP 507.691, EP 507.692, EP 790.243 y EP 944.624; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β -difenilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalona-
10 nato; 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 metilbis(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 101 62 844; los polímeros filtro y siliconas filtro distintos de
15 los de la fórmula (1) o (2), tales como los descritos especialmente en la solicitud W0-93/04665; los dímeros derivados de α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649; los 4,4-diarilbutadienos no siliciados, tales como los descritos en las solicitudes EP 0.967.200, DE 197 46 654, DE 197 55 649, EP-A-1.008.586, EP 1.133.980 y EP 133.981, y sus mezclas.

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

Derivados del ácido paraaminobenzoico

25 PABA,

Etil-PABA,

Etilhidroxipropil-PABA,

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

Gliceril-PABA,

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

Derivados salicílicos

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

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

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

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

Derivados del dibenzoilmetano

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

Isopropildibenzoilmetano.

55

Derivados cinámicos

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

Metoxicinamato de isopropilo,

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

Metoxicinamato de DEA,

ES 2 338 323 T3

Metilcinamato de diisopropilo,

Etilhexanoato dimetoxicinamato de glicerilo.

5

Derivados de β,β' -difenilacrilato

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

10

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

Derivados de la benzofenona

15

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

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

20

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,

25

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,

30

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

Benzofenona-12, 2-(4-Dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo.

Derivados del bencilidenalcanfor

35

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

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

40

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

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

45

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

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

Derivados del fenilbencimidazol

50

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

55

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico, vendido bajo la denominación comercial "NEO HELIOPAN AP" por Haarmann y REIMER.

Derivados de la triazina

60

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

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

65

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

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

ES 2 338 323 T3

Derivados del fenilbenzotriazol

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

- 5 Metilbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol, 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.

10 *Derivados antranílicos*

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

15

Derivados de imidazolin

Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

20

Derivados del benzalmalonato

Poliorganosiloxano con función benzalmalonato, como el producto Polysilicone-15, vendido bajo la denominación comercial "PARSOL SLX" por HOFFMANN LA ROCHE.

25

Derivados de 4,4-diarilbutadieno no siliciados

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

30

Derivados de benzoxazol

- 35 2,4-Bis[5-(1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il(4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina, vendida bajo la denominación Uvasorb K2A por Sigma 3V.

Y sus mezclas.

Los filtros UV orgánicos complementarios preferidos son seleccionados entre:

40

Salicilato de etilhexilo,

Metoxicinamato de etilhexilo,

45

Butilmetoxidibenzoilmetano,

Octocrileno,

50

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

55

Benzofenona-5,

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

60

4-Metilbencilidenalcanfor,

Ácido tereftalilidencanforsulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

65

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

Anisotriazina,

ES 2 338 323 T3

Etilhexiltriazona,

Dietilhexilbutamidotriazona,

5 Metilbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,

Drometrisol Trisiloxano,

10 Polysilicone-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.

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

Los filtros UV complementarios según la invención 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 preferen-
25 temente del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones cosméticas según la invención pueden contener además agentes de bronceado y/o de obscu-
recimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), tales como la dihidroxiacetona (DHA). Están presentes
preferentemente en cantidades que van del 0,1 al 10% y más preferiblemente del 0,2 al 8% en peso con respecto al
30 peso total de la composición.

Las composiciones según la presente invención pueden incluir además adyuvantes cosméticos clásicos especial-
mente seleccionados entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, los sua-
vizantes, los humectantes, los antioxidantes, los hidratantes, los descamantes, los agentes antirradicales, los agentes
35 antipolución, los antibacterianos, los agentes antiinflamatorios, los despigmentantes, los propigmentantes, los opacifi-
cantes, los estabilizantes, 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, los agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el ámbito
40 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
45 temperatura ambiente y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina), vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia,
de pepitas de grosella negra o de jojoba) o sintéticos, como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los
ésteres grasos (como el benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅ vendido bajo la denominación comercial "Finsolv TN" por
50 la sociedad WITCO, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo o los triglicéridos, entre ellos los de los ácidos
cáprico/caprílico), los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados, los aceites siliconados (ciclometicona
o polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados y los polialquilenos.

Como compuestos céreos, se pueden citar la parafina, la cera de carnauba, la cera de abeja o el aceite de ricino
hidrogenado.
55

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

60 Los espesantes pueden ser especialmente seleccionados entre los polímeros acrílicos entrecruzados, como los Car-
bómeros o los polímeros entrecruzados de acrilatos/alquil(C₁₀-C₃₀) alquilacrilatos del tipo Pemulen o el poliácridato-
3, vendido bajo la denominación VISCOPHOBE DB 1000 por Amerchol; las poliácridamidas, tales como la emul-
sión de poliácridamida, 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
65 de guar y 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.

ES 2 338 323 T3

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 los compuestos según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

5 Las composiciones según la invención pueden ser preparadas según las técnicas bien conocidas por el experto en la materia, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite-en-agua o agua-en-aceite.

10 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 o una leche, o en forma de un gel o de un gel crema, o en forma de una loción, de un aceite, de polvo o de bastoncillo sólido, y eventualmente estar acondicionada en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

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

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

25 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, preferentemente de tipo aceite-en-agua, tal como una crema o una leche o en forma de pomada, de gel, de gel crema, de aceite solar, de bastoncillo sólido, de polvo, de espuma aerosol o de spray.

30 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 un desrizado, una loción o un gel de peinado o tratamiento, una loción o un gel para el secado a mano o el moldeado o una composición de permanente o de desrizado, de coloración o decoloración del cabello.

35 Cuando la composición es utilizada 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, una base de maquillaje, una barra de rojo de labios, una sombra de ojos, un colorete, una mascarilla o un perfilador, también llamado "eye liner", 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.

40 Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de fórmula (1) 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-A.

45 Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de fórmula (1) tal como se ha definido anteriormente como agente fotoestabilizador de polímeros sintéticos tales como las materias plásticas o de cristales, en particular cristales de gafas o lentes de contacto.

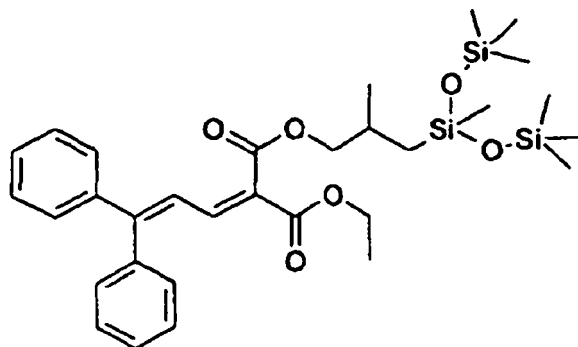
50 Se van a dar ahora ejemplos concretos, aunque en modo alguno limitativos, que ilustran la invención.

(Ejemplo pasa a página siguiente)

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

- 5 *Preparación del diéster monoetílico y mono-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-2-metilpropílico del ácido 2-(3,3-difenilprop-2-enil)malónico (según la Ruta 1)*



Compuesto B

Primera etapa

Preparación del diéster monoetílico y monometalílico del ácido malónico

En un reactor, se lleva a 50°C durante 4 horas una mezcla de la sal potásica del ácido monoetilmalónico (17 g, 0,1 mol) y de cloruro de metalilo (9,8 ml, 0,1 mol) en 150 ml de DMF. Se filtran las sales minerales sobre vidrio fritado y se evapora la DMF a presión reducida. Se recoge la mezcla en 100 ml de acetato de etilo. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua. Se seca la fase orgánica sobre sulfato de sodio y se concentra a presión reducida. Se obtienen 16 g de un aceite amarillo claro, que se purifica por destilación fraccionada. Se recuperan las fracciones que destilan a 58°C bajo un vacío de 0,1 hPa en forma de un aceite incoloro (8 g, rendimiento del 40%) del diéster monoetílico y monometalílico del ácido malónico, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa

Preparación del diéster monoetílico y monometalílico del ácido 2-(3,3-difenilprop-2-enil)malónico

En un reactor, se solubiliza β -fenilcinamaldehído (2 g, 0,0096 moles) en 50 ml de isopropanol. Se añaden 0,24 ml de piperidina y el derivado de la primera etapa (1,97 g, 0,011 moles). Se calienta la mezcla de reacción a 60°C durante 2 horas y 30 minutos. Se elimina el isopropanol a presión reducida. Se obtiene tras cristalización en heptano el derivado diéster monoetílico monometalílico del ácido 2-(3,3-difenilprop-2-enil)malónico (2,05 g, rendimiento del 57%) en forma de un polvo amarillo claro:

- $^1\text{H RMN}$ (400 MHz): presencia de los 2 isómeros E,Z en una proporción 4:1.
- Pf 95°C

Tercera etapa

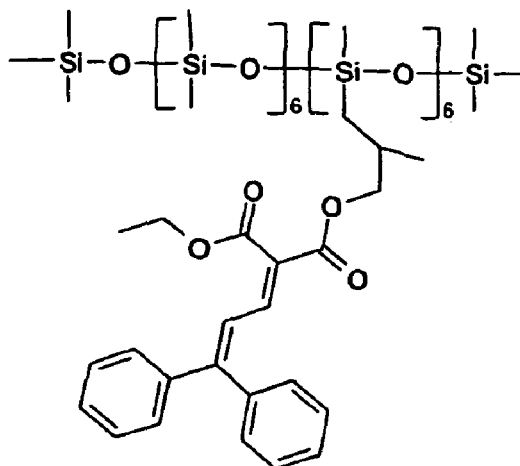
Preparación del derivado del ejemplo 1

Se calienta a 80°C una solución del producto anterior (1 g, 0,0026 moles) y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 40 μl) en 30 ml de tolueno. Se añaden gota a gota en 20 minutos 0,65 g (0,029 moles) de heptametiltrisiloxano. Se calienta la mezcla a 80°C durante 20 horas. Se evapora el solvente a vacío. Se purifica el aceite obtenido por cromatografía en columna de sílice (eluyente: CH_2Cl_2 /heptano). Se recuperan (0,5 g, rendimiento del 31%) las fracciones propias del derivado del ejemplo 1 en forma de un aceite amarillo claro:

- $^1\text{H RMN}$ (400 MHz): presencia de los 2 isómeros E,Z en una proporción 4:1.
- UV (Etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 333 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{máx}} = 39\,530$, E1% = 660.

Ejemplo 2

Preparación del derivado estadístico de fórmula (1): $s = 6$, $r = 6$, $B = CH_3$, $R = CH_3$, $n = 0$, $Z = -COOEt$, $X = O$, L de fórmula (a), $Y = CH_3$, $p = 1$, $W = CH_2$ (según la Ruta 1)



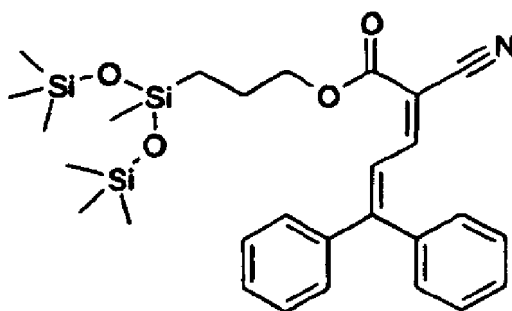
Compuesto C

Se calienta a 90°C una solución del producto anterior (1 g, 0,0026 moles) y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 40 μ l) en 30 ml de tolueno. Se añaden 0,42 g (2,5 meq. de SiH) del copolímero estadístico (50-55%) metilhidro - (45-50%) dimetilsiloxano (PS122.5 de Petrarch). Se calienta la mezcla a 90°C hasta la desaparición de la banda a 2180 cm^{-1} en infrarrojos (o sea, 10 horas). Se evapora el solvente a vacío. Se lava el aceite obtenido 2 veces con etanol al 80%. Se recoge el aceite amarillo claro obtenido en diclorometano, se seca sobre sulfato de sodio y se pasa a un lecho de sílice. Tras la evaporación del solvente, se obtienen (0,8 g, rendimiento del 56%) fracciones propias del derivado del ejemplo 2 en forma de un aceite amarillo claro:

- UV (Etanol) $\lambda_{m\acute{a}x} = 333$ nm, $E1\% = 590$.

Ejemplo 3

Preparación del éster 3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propílico del ácido 2-ciano-5,5-difenilpenta-2,4-dienoico (según la Ruta 1)



Compuesto E

Primera etapa

Preparación del éster alílico del ácido 2-ciano-5,5-difenilpenta-2,4-dienopentanoico

En un reactor, se solubiliza β -fenilcinamaldehído (4 g, 0,0192 moles) en 100 ml de isopropanol. Se añaden 0,5 ml de piperidina y cianoacetato de alilo (2,64 g, 0,021 moles). Se calienta la mezcla de reacción a 60°C durante 2 horas y 30 minutos. Se concentra la solución a presión reducida. Se elimina el exceso de malonato por destilación a un vacío de 0,02 hPa. Después de purificar por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/AcOEt 95:5), se obtienen las fracciones propias del derivado del éster alílico del ácido 2-ciano-5,5-difenilpenta-2,4-dienopentanoico (2,34 g, rendimiento del 77%) en forma de un polvo amarillo claro, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

ES 2 338 323 T3

Primera etapa

Preparación de la ciano-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]acetamida

5 A una mezcla de 3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propilamina (13,93 g, 0,05 moles) y de trietilamina (5 g, 0,05 moles) en 40 ml de diclorometano, se añade gota a gota cloruro del ácido cianoacético (5,2 g, 0,05 moles) en 20 minutos. La temperatura sube hasta 32°C. Se deja a reflujo durante 2 horas. Se vierte la mezcla de reacción en 150 ml de agua y se extrae con diclorometano. Se lavan las fases orgánicas con agua, se secan sobre sulfato de sodio y se evapora luego el solvente. Tras purificación por paso por columna de sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 70:30), se obtienen 12,2 g (rendimiento del 70%) de la ciano-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]acetamida en forma de un aceite incoloro, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa

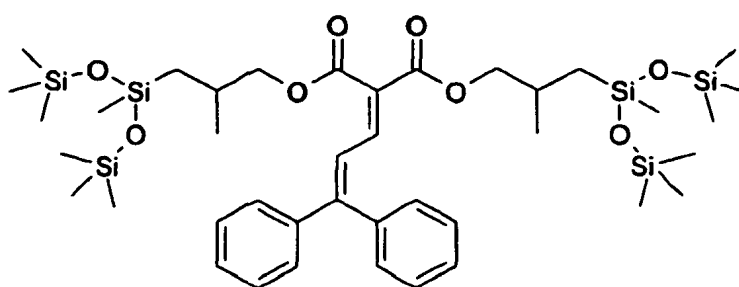
Preparación del derivado del ejemplo 5

15 En un reactor, se solubiliza β -fenilcinamaldehído (0,6 g, $2,88 \times 10^{-3}$ moles) en 30 ml de isopropanol. Se añaden 0,1 ml de piperidina y el derivado de la etapa anterior (1 g, $2,88 \times 10^{-3}$ moles). Se calienta la mezcla de reacción a 20 50°C durante 1 hora y 30 minutos. Se concentra la solución a presión reducida. Tras purificación por cromatografía en columna de sílice (eluyente: heptano/AcOEt 90:10), se obtienen las fracciones propias del derivado del ejemplo (0,95 g, rendimiento 61%) en forma de un aceite amarillo claro:

25 - UV (Etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 351 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 27 \text{ 650}$, $E1\% = 515$.

Ejemplo 6

30 Preparación del diéster [2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-2-metilpropílico del ácido 2-(3,3-difenilprop-2-enil)malónico (según la Ruta 1)



Compuesto A

Primera etapa

Preparación del malonato de 2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propilo

50 Se calienta a 80°C una solución de malonato de dimetalilo (10 g, 0,047 moles) y de catalizador (complejo al 3-3,5% en peso de Pt en ciclovinilmetilsiloxano de Hüls Petrarch PC085: 200 μl) en 30 ml de tolueno. Se añaden gota a gota en 20 minutos 23 g (0,104 moles) de heptametiltrisiloxano. Se calienta la mezcla a 80°C durante 16 horas. Se evaporan a vacío el solvente y el exceso de heptametiltrisiloxano. Se obtiene así el di[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]malonato en forma de un aceite, que se utiliza tal cual para la etapa siguiente.

Segunda etapa

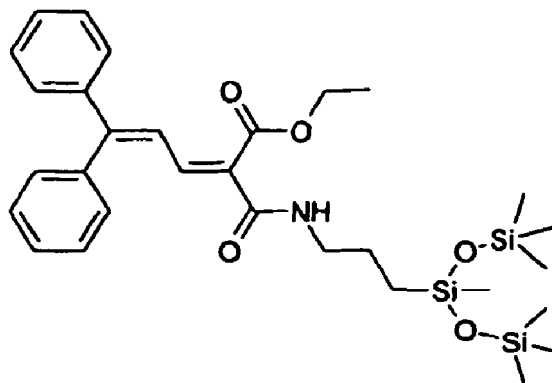
Preparación del derivado del ejemplo 6

60 Se lleva a reflujo durante 12 horas una mezcla del derivado anterior (1 g, 0,00234 moles) y de β -fenilcinamaldehído (0,487 g, 0,00234 moles) en 20 ml de tolueno en presencia de 0,1 ml de piperidina y de 0,06 ml de ácido acético. Se concentra la mezcla de reacción y se efectúa una cromatografía en sílice (eluyente: heptano/ CH_2Cl_2 50:50), para obtener 0,62 g del derivado del ejemplo 6 (rendimiento: 32%) en forma de un aceite amarillo claro:

65 - UV (Etanol) $\lambda_{\text{máx}} = 330 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{máx}} = 28 \text{ 650}$, $E1\% = 346$.

Ejemplo 7

Preparación del éster etílico de la 4,4-difenil-1,3-dieno-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-2-(4,4-difenilprop-2-etilen)-malonamida (según la Ruta 2)



Compuesto D

Primera etapa

Preparación del éster etílico de la N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-propil]malonamida

Se añadió a una mezcla de 3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propilamina (6,99 g, 0,025 moles) y de trietilamina (2,2 g, 0,0275 moles) en 20 ml de diclorometano gota a gota a 10°C éster mono-etílico de cloruro del ácido malónico (3,3 g, 0,025 moles) en 30 minutos. Se deja que la mezcla de reacción suba a la temperatura ambiente y se lleva a reflujo durante 2 horas. Se vierte la mezcla de reacción en 40 ml de agua y se extrae con diclorometano. Se lavan las fases orgánicas con agua, se secan sobre sulfato de sodio y se evapora después el solvente. Tras purificación por paso por columna de sílice (eluyente: CH₂Cl₂/metanol 95:5), se obtienen 2,1 g de un aceite incoloro, utilizado tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa

Preparación del derivado del ejemplo 7

Se lleva a 50°C durante 3 horas una mezcla del derivado anterior (1 g, 2,54x10⁻³ moles) y de β-fenilcinamaldehído (0,53 g, 2,54x10⁻³ moles) en 30 ml de alcohol isopropílico en presencia de 0,1 ml de piperidina. Se concentra la mezcla de reacción y se efectúa una cromatografía en sílice (eluyente: heptano/acetato de etilo 80:20), para obtener 1,22 g (rendimiento del 82%) del derivado del ejemplo 7 en forma de un aceite amarillo claro:

- UV (Etanol) λ_{máx} = 335 nm, ε_{máx} = 31 650, E1% = 542.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 338 323 T3

Ejemplos de composición

Composición A

Fase	Constituyentes	Concentración (% g)
A	Mezcla de monoestearato de glicerilo/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 - Uniquema)	1
	Ácidos grasos de origen vegetal (STEARINE TP 1200 - Stearinerie Dubois)	1,5
	Dimeticona (DOW CORNING 200 FLUID 350 CS - Dow Corning)	0,5
	Alcohol cetílico (LANETTE 16 - Cognis)	0,5
	Mezcla de cetilestearilglucósido/alcohol cetilestearílico (MONTANOV 68 - Seppic)	2
	Benzoato de alcoholes C ₁₂ -C ₁₅ FINSOLV TN - Witco	10
	Compuesto del ejemplo 1	5
B	Glicerina (PRICERINE 9091 - Uniquema)	5
	Fosfato de alcohol hexadecílico, sal de potasio (AMPHISOL K - Roche Vitamins)	1
	EDTA	0,1
C	Goma de xantano (KELTROL T - CP KELCO)	0,2
	Copolímero entrecruzado de acrilatos/alquil(C ₁₀ -C ₃₀) acrilato (PEMULEN TR-1 - Novéon)	0,2
	Isohexadecano (ISOHEXADECANE - BP)	1
	Trietanolamina	cs pH
	Conservantes	cs
	Agua desmineralizada	csp 100 g

Protocolo de fabricación en laboratorio

Se pesa la fase grasa (A) y se calienta al baño maría a 70°C. Se pesa la fase acuosa (B) en el vaso de precipitados final y se calienta al baño maría a 70°C. Bajo agitación con rotor/estator de tipo MORITZ, se dispersa la fase grasa en la fase acuosa (aproximadamente 1.000 rpm). Se incorpora la mezcla de espesantes (C) y se deja volver a la temperatura ambiente con agitación. Hacia los 30°C, se neutraliza la fórmula y se acondiciona.

ES 2 338 323 T3

Composición B

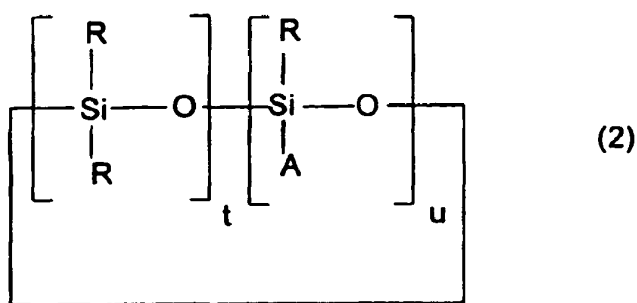
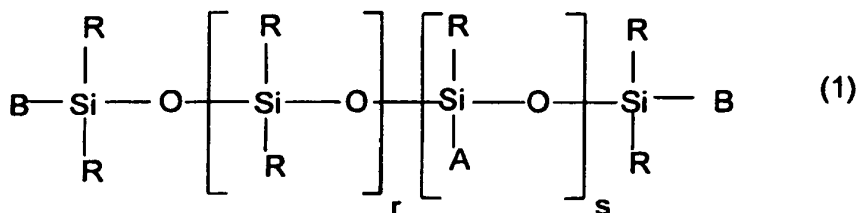
Fase	Constituyentes	Concentración (% g)	
5	A	1	
		Mezcla de monoestearato de glicerilo/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 - Uniquema)	
10		1,5	
		Ácidos grasos de origen vegetal (STEARINE TP 1200 - Stearinerie Dubois)	
15		0,5	
		Dimeticona (DOW CORNING 200 FLUID 350 CS - Dow Corning)	
20		0,5	
		Alcohol cetílico (LANETTE 16 - Cognis)	
25	2		
	Mezcla de cetilestearilglucósido/alcohol cetilestearílico (MONTANOV 68 - Seppic)		
30	10		
	Benzoato de alcoholes C ₁₂ -C ₁₅ FINSOLV TN - Witco		
	Compuesto del ejemplo 3	5	
35	B	5	
		Glicerina (PRICERINE 9091 - Uniquema)	
40		1	
	Fosfato de alcohol hexadecílico, sal de potasio (AMPHISOL K - Roche Vitamins)		
	EDTA	0,1	
45	C	0,2	
		Goma de xantano (KELTROL T - CP KELCO)	
50		0,2	
		Copolímero entrecruzado de acrilatos/alquil(C ₁₀ -C ₃₀)acrilato (PEMULEN TR-1 - Novéon)	
		Isohexadecano (ISOHEXADECANE - BP)	1
55		cs pH	
	Trietanolamina		
	Conservantes	cs	
60	Agua desmineralizada	csp 100 g	

Protocolo de fabricación en laboratorio

Se pesa la fase grasa (A) y se calienta al baño maría a 70°C. Se pesa la fase acuosa (B) en el vaso de precipitados final y se calienta al baño maría a 70°C. Bajo agitación con rotor/estator de tipo MORITZ, se dispersa la fase grasa en la fase acuosa (aproximadamente 1.000 rpm). Se incorpora la mezcla de espesantes (C) y se deja volver a la temperatura ambiente con agitación. Hacia los 30°C, se neutraliza la fórmula y se acondiciona.

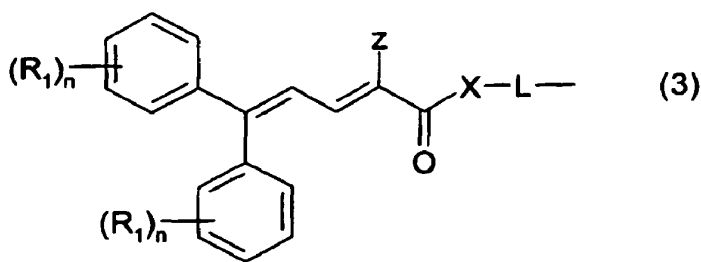
REIVINDICACIONES

1. Compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno, en forma aislada o de mezcla, correspondiente a una de las fórmulas generales (1) o (2) siguientes:



en las cuales:

- A designa un radical de la fórmula (3) siguiente:



en la cual:

- los radicales R₁, iguales o diferentes, designan un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un radical alcoxi C₁-C₁₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, pudiendo formar 2 grupos R₁ adyacentes conjuntamente un anillo de alquilendioxi C₁-C₃;

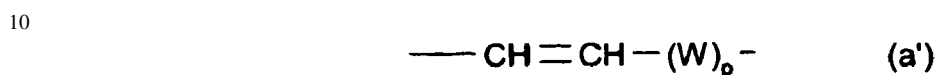
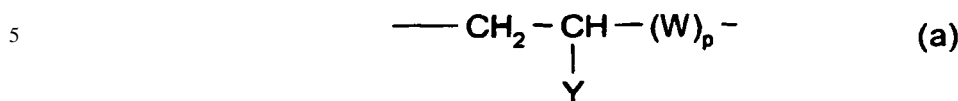
- n es un número entero de 0 a 2;

- el radical Z designa hidrógeno; -(C=O)OR₂, -(C=O)R₃, -(C=O)NR₄R₅, -SO₂R₆, -CN o -(C=O)-X-L-;

- X designa -O- o -NR₄-;

ES 2 338 323 T3

- L es un radical divalente que permite la unión del radical A sobre la cadena siliconada y que responde a una de las fórmulas (a), (a') o (a'') siguientes:



20 en las cuales:

- W es un radical alquileo C₁-C₆ lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente substituido por un radical hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, saturado o insaturado;

25 - Y representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, saturado o insaturado;

- p es 0 ó 1;

30 - los radicales R, idénticos o diferentes, designan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, C₁-C₂₀, un grupo fenilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo o un grupo trimetilsililoxi, siendo al menos un 80% en número de los radicales R metilo;

- los B, idénticos o diferentes, son seleccionados entre los radicales R y el radical A;

35 - r es un número que varía de 0 a 50;

- s es un número que varía de 0 a 20 y, si s es 0, al menos uno de los dos símbolos B es A;

40 - u es un número que varía 1 a 6, inclusive;

- t es un número que varía de 0 a 10;

45 - t + u es superior o igual a 3;

- el radical R₂ designa hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado;

- el radical R₃ designa un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un arilo C₆-C₁₂;

50 - los radicales R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado;

- el radical R₆ es un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un arilo C₆-C₁₂;

55 a condición de que, cuando están presentes 2 grupos (C=O)-X-L-, L no esté unido más que a un solo grupo A o B de las fórmulas (1) o (2), es decir, que s = 1 siendo B diferente de A o s = 0 y un solo B es A para la fórmula (1) y u = 1 para la fórmula (2).

60 2. Compuesto diorganosiloxánico según la reivindicación 1, que presenta al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

- el radical Z designa -(C=O)R₃, -CN o -(C=O)-X-L-,

65 - R₃ es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente etilo,

- R es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo,

ES 2 338 323 T3

- B es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1)),

- r varía de 0 a 10 inclusive; s varía de 0 a 6 inclusive (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1)),

5 - t+u varía de 3 a 5 (en caso de que el compuesto sea de fórmula (2)),

- n es 0,

- W designa CH₂,

10

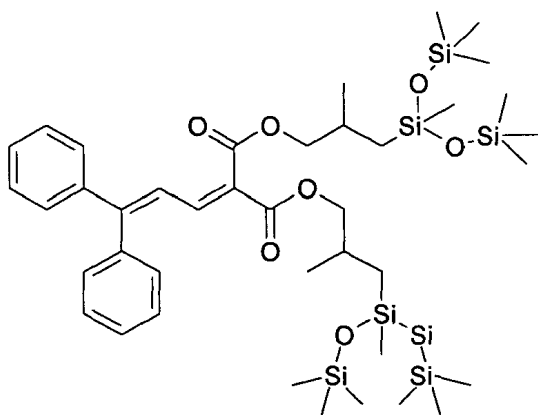
- p es 1 y

- Y designa H o CH₃.

15

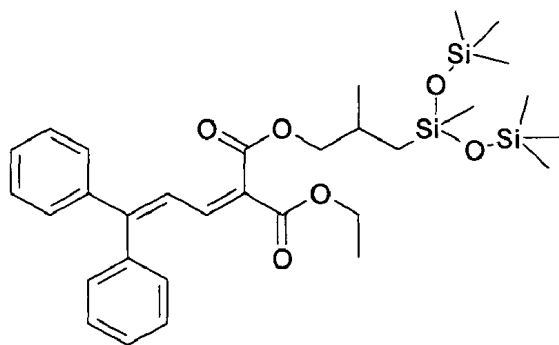
3. Compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula (1) según la reivindicación 1 ó 2, seleccionado entre el grupo constituido por los compuestos A, B, C, D y E siguientes:

20



Compuesto A

40



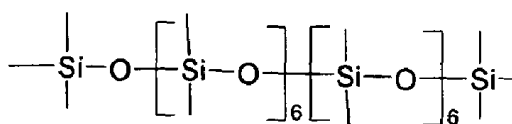
Compuesto B

55

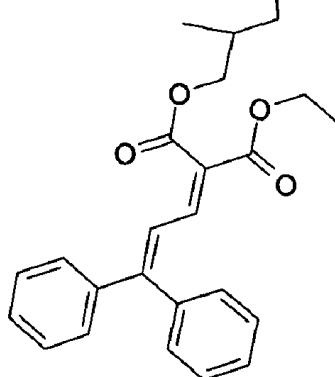
60

65

5



10

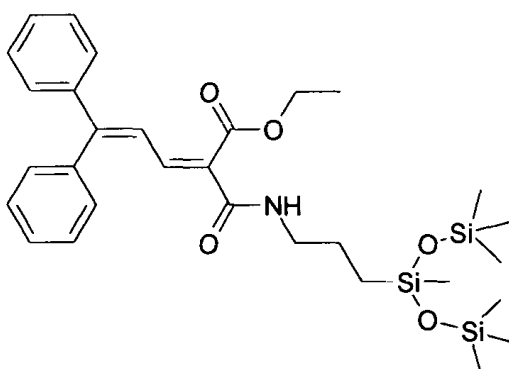


15

20

Compuesto C

25

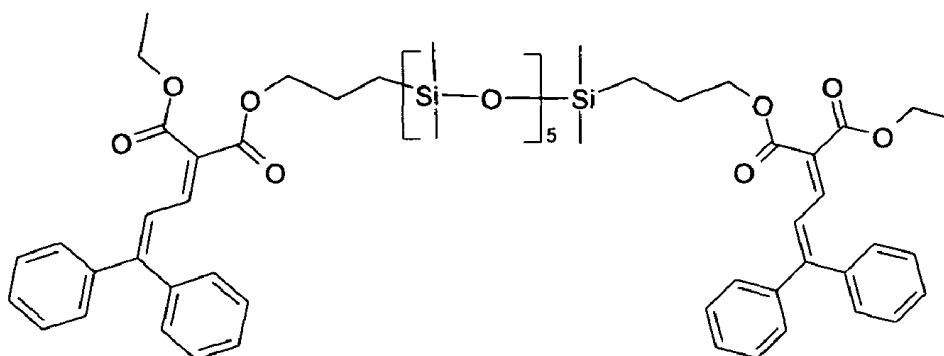


30

35

Compuesto D

40



45

50

55

Compuesto E

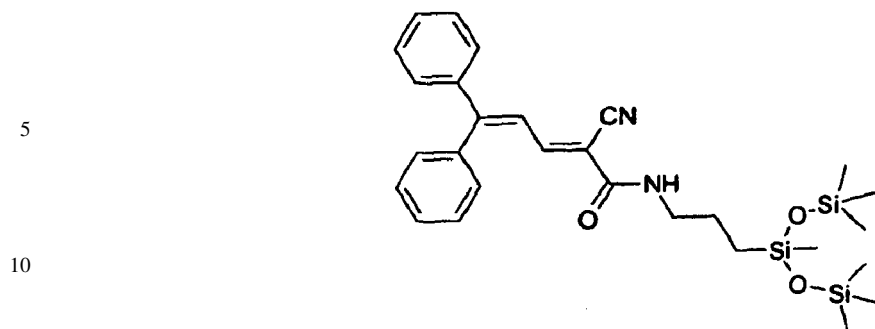
60

4. Compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula (1) o (2) según la reivindicación 1 ó 2, donde Z designa CN.

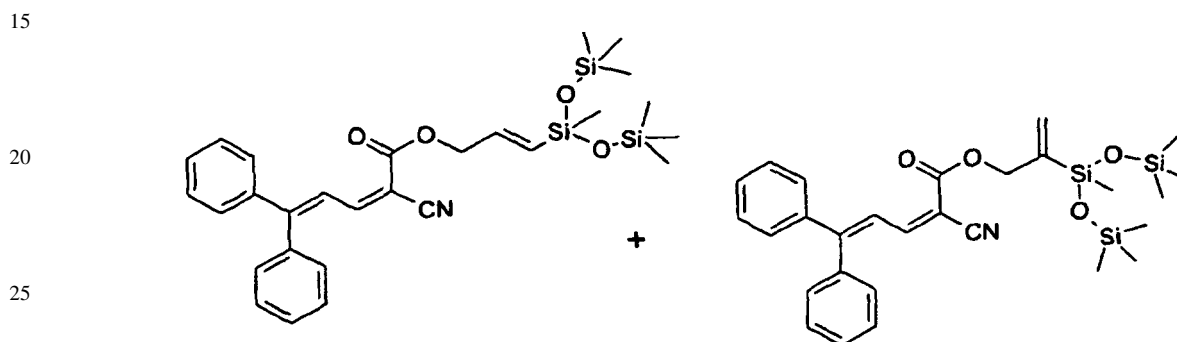
65

5. Compuesto diorganosiloxánico con función 4,4-diarilbutadieno de fórmula (1) o (2) según la reivindicación 4, que presenta al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

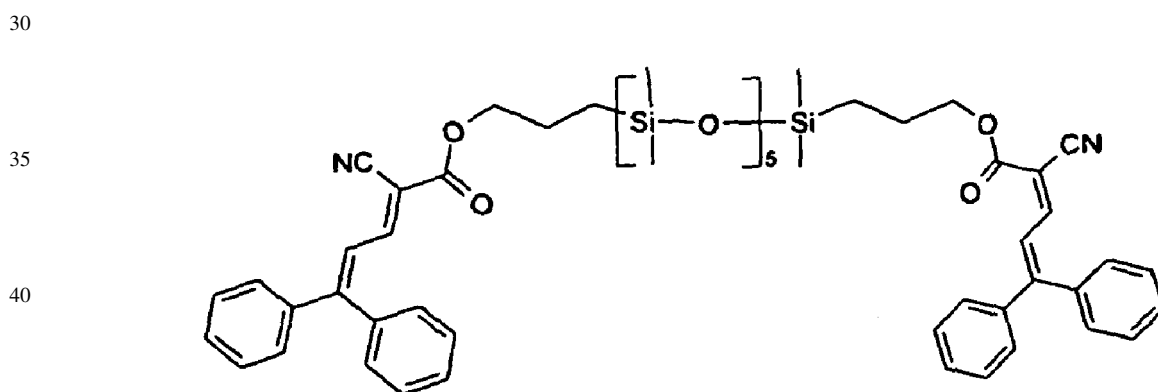
- R es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo,
- B es alquilo C₁-C₄ y aún más preferiblemente metilo (en caso de que el compuesto sea de fórmula (1)),



Compuesto H



Compuestos I



Compuesto J

7. Utilización de al menos un compuesto diorganosiloxánico con función 4,4'-diarilbutadieno de fórmula (1) o (2), tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la preparación de una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm.

8. Composición cosmética o dermatológica destinada a la fotoprotección de las materias queratínicas, **caracterizada** por contener, en un soporte cosméticamente aceptable, al menos un compuesto diorganosiloxánico con función 4,4'-diarilbutadieno que responde a la fórmula (1) o (2) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por estar presente el compuesto de fórmula (1) o (2) en la composición en un contenido del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,1% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizada** por incluir además uno o más filtros orgánicos o inorgánicos complementarios activos en el UV-A y/o el UV-B.

11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada** por seleccionar dichos filtros orgánicos complementarios entre los antranilatos, los derivados cinámicos, los derivados de dibenzoilmetano, los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor, los derivados de triazina, los derivados de la benzofenona, los derivados de β , β -difenilacrilato,

ES 2 338 323 T3

los derivados de benzotriazol, los derivados de benzalmalonato, los derivados de bencimidazol, las imidazolinas, los derivados bisbenzoazolilo, los derivados del ácido p-aminobenzoico (PA-BA), los derivados de metilen-bis(hidroxifenilbenzotriazol), los derivados de benzoxazol, los polímeros filtro y siliconas filtro distintos de los de fórmula (1) o (2), los dímeros derivados de α -alquilestireno, los 4,4-diarilbutadienos no siliciados y sus mezclas.

5 12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** por seleccionar dichos filtros orgánicos complementarios entre:

Salicilato de etilhexilo,

10 Metoxicinamato de etilhexilo,

Butilmetoxidibenzoilmetano,

15 Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

20 Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

25 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo,

4-Metilbencilidenalcanfor,

30 Ácido tereftalilidencanforsulfónico,

Fenildibencimidazoltetrasulfonato disódico,

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

35 Anisotriazina,

Etilhexiltriazona,

40 Dietilhexilbutamidotriazona,

Metilbisbenzotriazoliltetrametilbutilfenol,

Drometrisol trisiloxano,

45 Polysilicone-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.

50 13. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada** por ser los filtros complementarios inorgánicos pigmentos o nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no.

55 14. Composición según la reivindicación 13, **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.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizada** por incluir además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.

60 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizada** por incluir además al menos un adyuvante seleccionado 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 antirradicales, los agentes antipolución, los antibacterianos, los agentes antiinflamatorios, los despigmentantes, los propigmentantes, los opacificantes, los estabilizantes, 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.

ES 2 338 323 T3

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, **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, 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.

5

18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, **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.

10

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, **caracterizada** por tratarse de una composición destinada a la protección del cabello contra los rayos ultravioleta y por presentarse en forma de un champú, de una loción, de un gel, de una emulsión o de una dispersión vesicular no iónica.

15

20. Utilización de al menos un compuesto diorganosiloxánico de fórmula (1) o (2) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en una composición cosmética como agente de control de la variación del color de la piel debida a las radiaciones UV de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm.

20

21. Utilización de al menos un compuesto diorganosiloxánico de fórmula (1) o (2) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como agente fotoestabilizador de polímeros sintéticos o de cristales.

25

30

35

40

45

50

55

60

65