



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 619**

51 Int. Cl.:

C07D 251/54 (2006.01)

C07D 251/70 (2006.01)

A61Q 1/00 (2006.01)

A61Q 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05291622 .8**

96 Fecha de presentación : **29.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1642893**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54

Título: **Compuestos de s-triazina que poseen dos sustituyentes seleccionados entre grupos para-aminobenzalmalonato y para-aminobenzalmalonamida voluminosos y un sustituyente aminobenzoato, composiciones y utilizaciones.**

30

Prioridad: **02.09.2004 FR 04 09292**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

72

Inventor/es: **Richard, Hervé y**
Lejuste, Catherine

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

74

Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de s-triazina que poseen dos sustituyentes seleccionados entre grupos para-aminobenzalmalonato y para-aminobenzalmalonamida voluminosos y un sustituyente aminobenzoato, composiciones y utilizaciones

La invención se relaciona con nuevos compuestos de s-triazina que poseen dos sustituyentes seleccionados entre grupos para-aminobenzalmalonato y para-aminobenzalmalonamida voluminosos y un sustituyente aminobenzoato o aminobenzamida y con sus utilizaciones en cosmética a modo de filtros solares activos en el espectro de las radiaciones UV.

La invención se relaciona igualmente con composiciones fotoprotectoras que contienen estos compuestos de s-triazina a modo de filtros solares activos en el espectro 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.

También se sabe que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan 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 la activación de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en determinados sujetos, y pueden incluso encontrarse en el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas, tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel, cada vez más personas desean controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Se entiende por factor de protección solar la razón entre el tiempo de irradiación necesario para alcanzar el umbral eritematológico en presencia del filtro estudiado y el tiempo de irradiación necesario para alcanzar este mismo umbral en ausencia de filtro.

Es, pues, deseable disponer de compuestos susceptibles de absorber todo el espectro de los UV, a la vez los rayos UV-B y los UV-A.

Aparte de su poder filtrante de las radiaciones UV-B y UV-A, los compuestos fotoprotectores buscados deben igualmente 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 muy buena fotoestabilidad.

Entre todos los compuestos que han sido preconizados a este efecto, se pueden citar especialmente los derivados de s-triazina que llevan sustituyentes para-aminobenzalmalonato descritos en las solicitudes EP 0.507.691 y EP 0.841.341 de la Solicitante. Estos compuestos poseen, sin embargo, una estabilidad fotoquímica y una solubilidad en los solventes habituales que no resultan aún plenamente satisfactorias.

La solicitante descubrió de manera sorprendente una nueva familia de derivados de s-triazina que poseen dos sustituyentes seleccionados entre grupos para-aminobenzalmalonato y para-aminobenzalmalonamida voluminosos y un sustituyente aminobenzoato o aminobenzamida, que tienen buenas propiedades absorbentes en la totalidad del espectro de los rayos UV-A, así como una contribución importante en el espectro de los UV-B y una fotoestabilidad y una solubilidad netamente mejoradas con respecto a los derivados de s-triazina injertados con para-aminobenzalmalonatos de la técnica anterior antes citados.

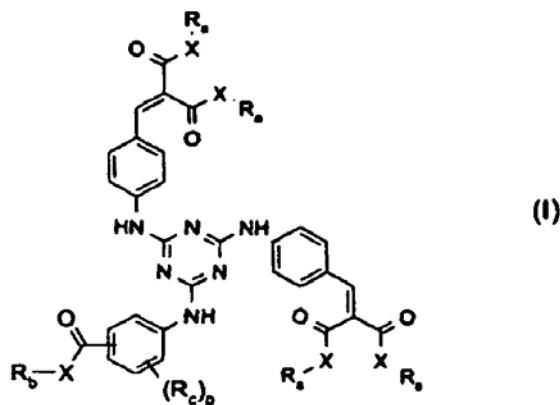
La invención se relaciona con una nueva familia de derivados de s-triazina que poseen dos sustituyentes seleccionados entre grupos para-aminobenzalmalonato y para-aminobenzalmalonamida voluminosos y un sustituyente aminobenzoato o aminobenzamida contenidos en la fórmula (I) que se definirá más adelante con detalle.

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

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

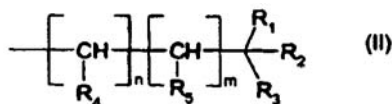
Otros objetos aparecerán a la luz de la descripción.

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



en la cual:

- 5 los X, idénticos o diferentes, designan -O- o -NR₆-;
 los R_a, idénticos o diferentes, designan un grupo de fórmula (II):



en la cual:

- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado;
 R₁ y R₂ pueden formar un anillo C₅-C₈ eventualmente sustituido por 1, 2 ó 3 grupos alquilo C₁-C₄ lineales o ramificados;
 R₃, R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;
 n vale 0 ó 1;
 m vale 0 ó 1;
 a condición de que:

- (i) cuando n = 1 y R₄ designa hidrógeno, entonces m sea igual a 0, y
 (ii) cuando R₁ y R₂ forman un anillo C₅-C₈, entonces la suma n+m sea diferente de 2;

R₆ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈;

R_b designa un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado y eventualmente insaturado, un grupo cicloalquilo C₅-C₁₂ eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilo C₁-C₄ lineales o ramificados, el grupo -(CH₂CHR₇-O)_qR₈ o el grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₈;

R₇ representa hidrógeno o metilo;

R₈ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈;

q = 1-20,

el grupo COXR_b puede estar en la posición orto, meta o para del grupo amino, y R_c designa un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, el radical OH o un radical alcoxi C₁-C₂₀ lineal o ramificado;

p es igual a 0, 1 ó 2;

y se caracterizan por ser seleccionados entre:

(1) aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

- (a) n = m = 0 y
 (b) R₁, R₂ y R₃ designan un alquilo C₁-C₄;

o bien R₃ designa hidrógeno y R₁ y R₂ forman un anillo C₅-C₈ eventualmente sustituido por 1 o dos radicales alquilo;

(2) aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

- (a) n = 1 y R₄ designa un alquilo, en particular metilo, o m = 1 y R₅ designa un alquilo, en particular metilo, y

(b) R_1 y R_2 designan un alquilo C_1 - C_4 , y más particularmente metilo;

(3) los compuestos de fórmula (1), (2), (3) (4), (5), (9) o (10) que se definirán más adelante;

(4) el compuesto de fórmula (6) que se definirá más adelante.

5 En la fórmula (I) anterior, los radicales alquilo pueden ser especialmente seleccionados 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 Los radicales cicloalquilo pueden ser especialmente seleccionados en el seno de los radicales ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. El radical cicloalquilo particularmente preferido es el radical ciclohexilo. Estos radicales pueden estar substituidos por radicales alquilo C_1 - C_4 seleccionados preferentemente entre metilo, isopropilo y terc-butilo.

15 Entre los compuestos de fórmula (I) preferidos, se citarán aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

(a) $n = m = 0$ y

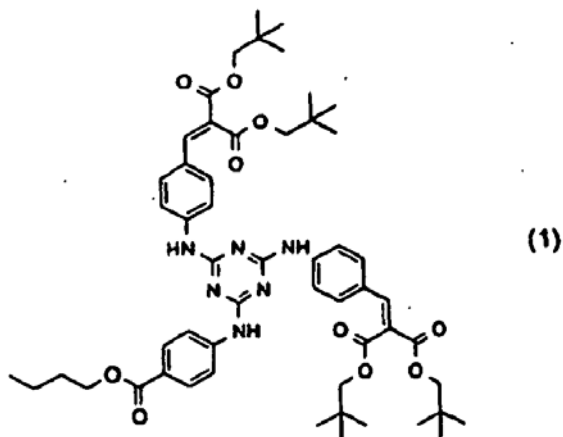
(b) R_1 , R_2 y R_3 designan metilo, o bien R_3 designa hidrógeno y R_1 y R_2 forman un anillo C_5 - C_8 eventualmente substituido por 1 o dos radicales alquilo y más particularmente ciclohexilo.

20 Entre los compuestos de fórmula (I) preferidos, se citarán igualmente aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

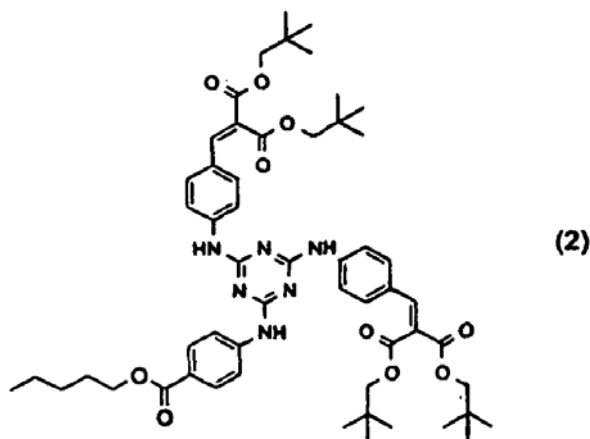
(a) $n = 1$ y R_4 designa metilo, o $m = 1$ y R_5 designa metilo, y

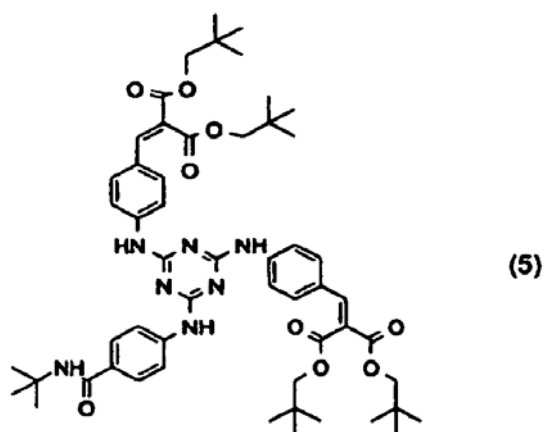
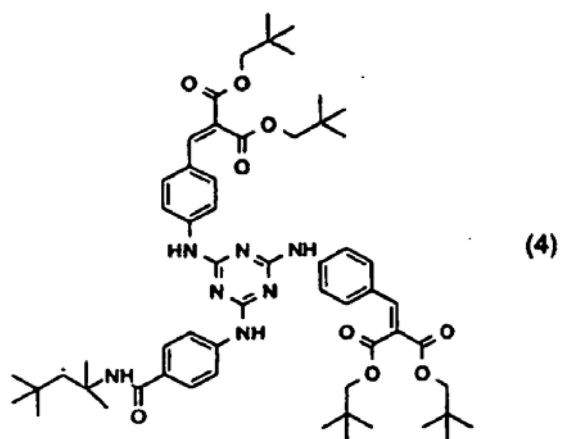
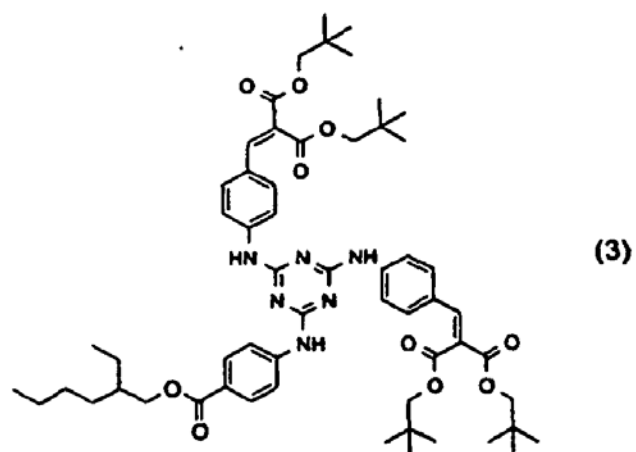
25 (b) R_1 y R_2 designan metilo.

Entre los compuestos de fórmula (I) más particularmente preferidos, se citarán los seleccionados entre los compuestos de las fórmulas (1) a (10) siguientes:

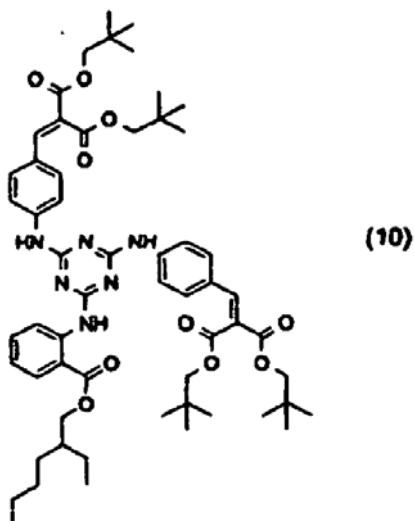
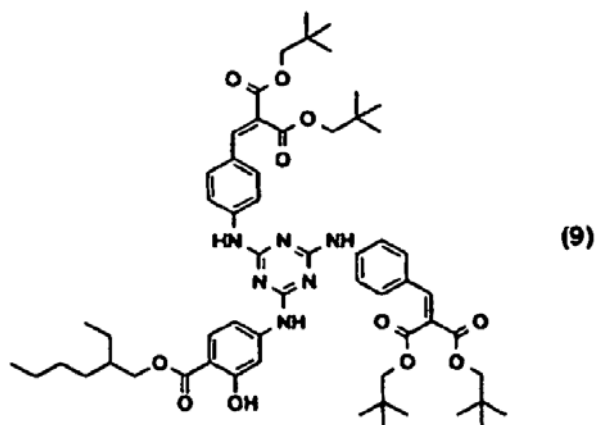


30



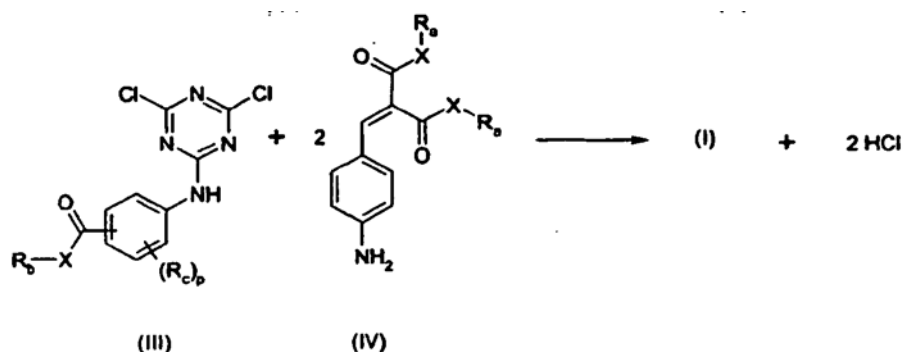






5 Entre estos compuestos, se utilizará más particularmente el 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de butilo)-s-triazina de fórmula (1).

10 Los derivados de fórmula (I) pueden ser obtenidos según el esquema (A) siguiente:



donde R_a, X, R_b, R_c y p tienen la definición de la fórmula (I) anterior.

15 Las reacciones anteriores pueden ser eventualmente efectuadas en presencia de un solvente (por ejemplo: tolueno, xileno o 1,2-dicloroetano), a una temperatura comprendida entre 0°C y 250°C, más particularmente entre 5°C y 150°C. Pueden ser igualmente realizadas en microondas en presencia o no de un solvente (por ejemplo: tolueno, xileno o 1,2-dicloroetano) o en presencia o no de un 10% de grafito, a una temperatura de 50 a 150°C, a una poten-

cia de 50-150 Vatios y durante un tiempo de 10 a 30 minutos.

Los compuestos de fórmula (III) pueden ser preparados según métodos conocidos descritos, por ejemplo, en la solicitud EP 0.507.691 de la Solicitante.

La invención se relaciona igualmente con una composición cosmética o dermatológica que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un compuesto de fórmula (I).

Los compuestos de fórmula (I) 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.

Las composiciones según la invención pueden llevar además otros filtros UV complementarios activos en el UVA y/o el UVB. Los agentes fotoprotectores adicionales están generalmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención pueden también contener agentes de bronceado y/o de oscurecimiento artificiales de la piel (agentes autobronceadores), y más particularmente la dihidroxiacetona (DHA). Están presentes preferentemente en cantidades que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

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, hidrofílicos o lipofílicos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el ámbito cosmético y/o dermatológico.

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.

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

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

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

Como espesantes hidrofílicos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos, tales como los Carbopol (carbómeros) y los Pemulen (copolímero de acrilato/alquil(C₁₀-C₃₀)acrilato); las poli(acrilamidas, como por ejemplo los copolímeros entrecruzados vendidos bajo las denominaciones Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: polyacrylamide/C13-14 isoparafin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrylamide/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer/isohexadecane/polysorbate 80) por la sociedad Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, eventualmente entrecruzados y/o neutralizados, como el poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) comercializado por la sociedad Hoechst bajo la denominación comercial «Hostacerin AMPS» (nombre CTFA: ammonium polyacryldimethyltauramide); los derivados celulósicos, tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos, y especialmente las gomas, tales como la goma de xantano; y sus mezclas.

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

Entre los principios activos, se pueden citar:

- los agentes antipolución y/o agentes antirradicales,
- los agentes despigmentantes y/o agentes propigmentantes,
- los agentes antiglicantes,

- los inhibidores de la NO-sintasa,
 - los agentes que estimulan la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas y/o que impiden su degradación,
 - los agentes que estimulan la proliferación de los fibroblastos,
 - los agentes que estimulan la proliferación de los queratinocitos,
 - los agentes miorrelajantes,
 - los agentes tensores,
 - los agentes descamantes,
 - los agentes hidratantes,
 - los agentes antiinflamatorios,
 - los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células,
 - los agentes repelentes de insectos y
 - los antagonistas de la sustancia P o de CRGP.
- 15 Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a las composiciones conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.
- 20 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. Pueden presentarse, en particular, en forma de emulsión, simple o compleja (Ac/Ag, Ag/Ac, Ac/Ag/Ac o Ag/Ac/Ag), tal como una crema o una leche, o en forma de un gel o de un gel crema, o en forma de una loción, de polvo o de bastoncillo sólido, y eventualmente estar acondicionadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.
- 25 Preferentemente, las composiciones según la invención se presentan en forma de una emulsión de aceite-en-agua o de agua-en-aceite.
- 30 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante seleccionado entre los emulsionantes anfotéricos, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes son seleccionados apropiadamente según la emulsión que se haya de obtener (Ag/Ac o Ac/Ag).
- 35 Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones Ag/Ac, se pueden citar, por ejemplo, los ésteres o éteres alquílicos de sorbitán, de glicerol o de azúcares y los tensioactivos siliconados, como los dimeticona copolíoles, tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación «DC 5225 C» por la sociedad Dow Corning, y los alquildimeticona copolíoles, tales como el laurildimeticona copoliol vendido bajo la denominación "Dow Corning 5200 Formulation Aid" por la sociedad Dow Corning; el cetildimeticona copoliol, tal como el producto vendido bajo la denominación Abil EM 90R por la sociedad Goldschmidt y la mezcla de cetildimeticona copoliol, de isoestearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendida bajo la denominación ABIL WE 09 por la sociedad Goldschmidt. También se pueden añadir uno o más coemulsionantes, que pueden ser ventajosamente seleccionados dentro del grupo consistente en los ésteres alquilados de polioliol. Como ésteres alquilados de polioliol, se pueden citar especialmente los ésteres de glicerol y/o de sorbitán, y por ejemplo el isoestearato de poliglicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Isolan GI 34 por la sociedad Goldschmidt, el isoestearato de sorbitán, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlacel 987 por la sociedad ICI, el isoestearato de sorbitán y de glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Ariacel 986 por la sociedad ICI, y sus mezclas.
- 40
- 45
- 50 Para las emulsiones Ac/Ag, se pueden citar, por ejemplo, como emulsionantes los emulsionantes no iónicos, tales como los ésteres de ácidos grasos y de glicerol oxialquilenados (más particularmente polioxietilenados); los ésteres de ácidos grasos y de sorbitán oxialquilenados; los ésteres de ácidos grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los ésteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxietilenados y/u oxipropilenados); los ésteres de azúcares, como el estearato de sacarosa; y los ésteres de alcohol graso y de azúcar, especialmente los alquilpoliglucósidos (APG), tales como el decilglucósido y el laurilglucósido, comercializados, por ejemplo, por la sociedad Henkel bajo las denominaciones respectivas Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetostearylglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetostearylíco, comercializado, por ejemplo, bajo la denominación Montanov 68 por la sociedad Seppic, bajo la denominación Tegocare CG90 por la sociedad Goldschmidt y bajo la denominación Emulgade KE3302 por la sociedad Henkel, así como el araquidilglucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquídico y behénico y de araquidilglucósido comercializada bajo la denominación Montanov 202 por la sociedad Seppic. Según un modo particular de realización de la invención, la mezcla del alquilpoliglucósido tal como se ha definido anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición autoemulsionante, como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A-92/06778.
- 55
- 60

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).

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

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

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

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

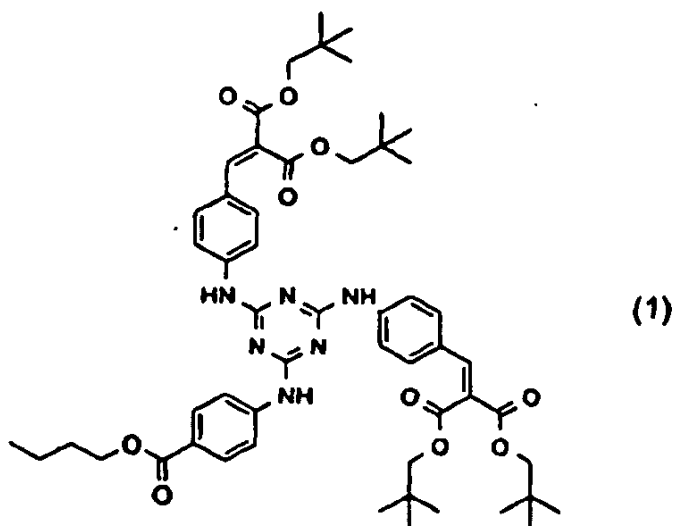
Las composiciones acondicionadas en aerosol según la invención contienen, en general, agentes propulsores convencionales, tales como, por ejemplo, los compuestos hidrofluorados, el diclorodifluorometano, el difluoroetano, el éter dimetilico, el isobutano, el n-butano, el propano y el triclorofluorometano.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

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

Otro objeto de la invención es la utilización de un compuesto de fórmula (I) 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.

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

EJEMPLO 1: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4"-aminobenzoato de butilo)-s-triazina de fórmula (1):



Primera etapa: Preparación de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de butilo)-s-triazina:

En un reactor, se solubiliza a 0-5°C cloruro de cianurilo (20,7 g, 0,112 moles) en 250 ml de acetona. Se añade gota a gota a 0-5°C en 1 hora una solución de para-aminobenzoato de butilo (21,7 g, 0,112 moles) disuelto en 70 ml de

acetona. Se añade a continuación bicarbonato de sodio (9,4 g, 0,112 moles) disuelto en 70 ml de agua. Se deja la mezcla heterogénea durante 2 horas a una temperatura de 0-5°C. Se filtra el precipitado formado y se lava luego con agua y con acetona. Después de secar a vacío, se obtienen 37,2 g (rendimiento 97%) de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de butilo)-s-triazina en forma de un polvo blanco: UV (Etanol/DMSO): $\lambda_{\text{máx}} = 298 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 940$, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

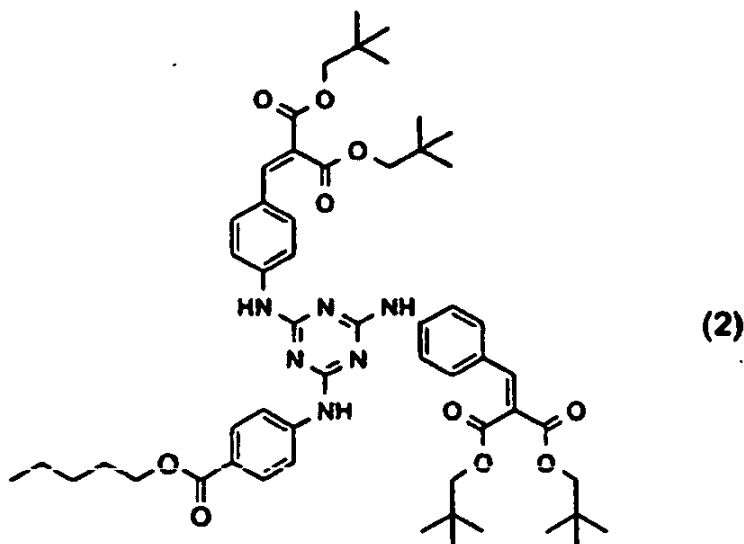
Segunda etapa: Preparación del derivado del ejemplo 1:

Bajo burbujeo de nitrógeno, se calienta una mezcla del producto anterior (7,41 g, 0,0213 moles) y de para-aminobenzalmalonato de dineopentilo (14,66 g, 0,0422 moles) en suspensión en 60 ml de tolueno a reflujo durante 7 horas 30 minutos. Se enfría y se añade diclorometano. Se lava la fase orgánica con una solución saturada de bicarbonato de sodio y luego con agua. Se seca la fase orgánica y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite anaranjado obtenido (17,8 g) a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 85:15). Se recuperan fracciones propias en forma de lentejuelas de color amarillo claro del derivado del ejemplo 1 (8,72 g, rendimiento 43%):

UV (Etanol):

$\lambda = 370 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 623$; $\lambda_{\text{máx}} = 347 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 847$; $\lambda = 300 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 432$.

EJEMPLO 2: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4"-aminobenzoato de amilo)-s-triazina de fórmula (2):



Primera etapa: Preparación de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de amilo)-s-triazina:

En un reactor, se solubiliza a 10°C cloruro de cianurilo (14,7 g, 0,0796 moles) en 200 ml de dioxano. Se añaden simultáneamente gota a gota a 10°C en 1 hora una solución de para-aminobenzoato de amilo (16,5 g, 0,0796 moles) disuelto en 60 ml de dioxano y una solución de carbonato de potasio (5,5 g, 0,0398 moles) disuelto en 30 ml de agua. Se deja la mezcla heterogénea durante 2 horas a una temperatura de 10°C. Se añaden aproximadamente 300 ml de agua y se filtra el precipitado formado y se lava luego con agua. Después de secar a vacío, se obtienen 26,4 g (rendimiento 93%) de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de amilo)-s-triazina en forma de un polvo blanco, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

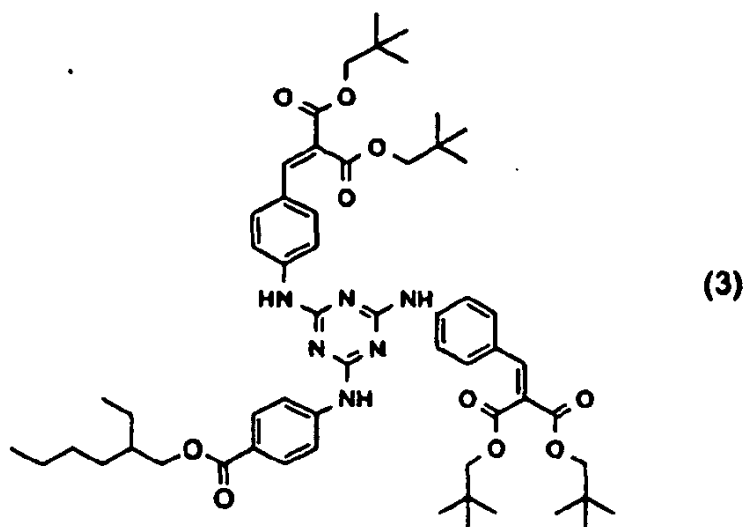
Segunda etapa: Preparación del derivado del ejemplo 2:

En un microondas CEM Discover, se deja la mezcla íntimamente mezclada del producto anterior (0,103 g, $0,29 \times 10^{-3}$ moles), de para-aminobenzalmalonato de dineopentilo (0,2 g, $0,58 \times 10^{-3}$ moles) y de bicarbonato de sodio (0,049 g, $0,58 \times 10^{-3}$ moles) durante 10 minutos a una temperatura de 150°C y bajo una potencia de 150 Vatios. Se extrae el sólido amorfo formado con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite amarillo obtenido a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 80:20). Se recuperan fracciones propias en forma de una pasta de color amarillo claro del derivado del ejemplo 2 (36 mg, rendimiento 15%):

UV (Etanol):

$\lambda = 375 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 610$; $\lambda_{\text{máx}} = 347 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 834$; $\lambda = 300 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 425$.

EJEMPLO 3: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4"-para-aminobenzoato de 2-etilhexilo)-s-triazina de fórmula (3):



5

Primera etapa: Preparación de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de 2-etilhexilo)-s-triazina:

En un reactor, se solubiliza a 0-5°C cloruro de cianurilo (18,4 g, 0,1 mol) en 150 ml de acetona. Se añade bicarbonato de sodio (10,6 g, 0,1 mol) y se añade luego gota a gota a una temperatura inferior a 10°C en 10 minutos una solución de para-aminobenzoato de 2-etilhexilo (24,9 g, 0,1 mol) disuelto en 150 ml de acetona. Se deja entonces la mezcla heterogénea durante 3 horas a la temperatura del laboratorio. Se vierten 500 ml de agua. Se filtra el precipitado formado y se lava después con agua. Tras secar a vacío, se obtienen 38 g de un sólido blanco hueso. Tras recristalización de este sólido en 1,2-dicloroetano, se obtienen 25,2 g (rendimiento 63%) de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de 2-etilhexilo)-s-triazina en forma de un polvo blanco: UV (Etanol/DMSO): $\lambda_{\text{máx}} = 291 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 732$, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

15

Segunda etapa: Preparación del derivado del ejemplo 3:

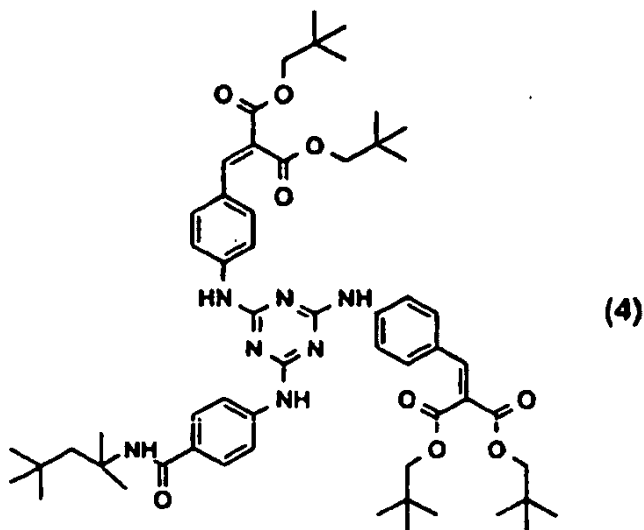
Bajo burbujeo de nitrógeno, se calienta a reflujo una mezcla del producto anterior (1,14 g, $2,87 \times 10^{-3}$ moles) y de para-aminobenzalmalonato de dineopentilo (2,2 g, $6,33 \times 10^{-3}$ moles) en suspensión en 35 ml de tolueno durante 10 horas 30 minutos. Se enfría y se añade diclorometano. Se lava la fase orgánica con una solución saturada de bicarbonato de sodio y luego con agua. Se seca la fase orgánica y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite anaranjado obtenido (2,6 g) a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 85:15). Se recuperan fracciones propias en forma de lentejuelas de color amarillo claro del derivado del ejemplo 3 (1,17 g, rendimiento 40%):

25

UV (Etanol):

$\lambda = 370 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 575$; $\lambda_{\text{máx}} = 342 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 880$; $\lambda = 300 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 448$.

EJEMPLO 4: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonamida éster etílico terc-butilamida)-6-(4"-para-aminobenzoato de 2-etilhexilo)-s-triazina de fórmula (4):



5

Primera etapa: Preparación de 4-nitro-N-(terc-octil)benzamida:

En un reactor, se introducen terc-octilamina (51,7 g, 0,4 moles) y trietilamina (61,2 ml, 0,44 moles) en 260 ml de dicloroetano. Se calienta a 70°C y se añade luego en 50 minutos cloruro de 4-nitrobenzoilo (77,9 g, 0,42 moles) en pequeñas porciones. Se calienta a reflujo durante 4 horas. Se vierte la mezcla sobre agua helada; se extrae con diclorometano, se seca y se evapora el solvente. Se recrystaliza el precipitado beis obtenido en una mezcla de éter isopropílico y de etanol (razón 10:1). Después de secar a vacío, se obtienen 84,6 g (rendimiento 76%) de 4-nitro-N-(terc-octil)benzamida en forma de un polvo blanco hueso, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa: Preparación de 4-amino-N-(terc-octil)benzamida:

En un hidrogenador de 500 ml, se hidrogena 4-nitro-N-(terc-octil)benzamida (30 g, 0,108 moles) disuelta en 200 ml de acetato de etilo en presencia de 4,8 g de paladio al 10% sobre carbón al 50% de agua como catalizador (presión de hidrógeno: 8-10 bares) a una temperatura de 70-75°C durante 1 hora y 15 minutos. Después de filtrar, de concentrar el solvente y de secar a vacío, se obtienen 20,4 g (rendimiento: 76%) de 4-amino-N-(terc-octil)benzamida en forma de un polvo amarillo claro, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Tercera etapa: Preparación de N-(terc-octil)-4-[(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzamida:

En un reactor, se solubiliza a 10°C cloruro de cianurilo (3,7 g, 0,0201 moles) en 70 ml de dioxano. Se añaden simultáneamente gota a gota a 10°C en 1 hora una solución del producto de la etapa anterior (5 g, 0,0201 moles) disuelto en 100 ml de dioxano y una solución de carbonato de potasio (1,4 g, 0,03 moles) disuelto en 20 ml de agua. Se deja la mezcla heterogénea durante 2 horas a una temperatura de 10°C. Se añaden aproximadamente 300 ml de agua y se filtra el precipitado formado y se lava después con agua. Tras secar a vacío, se obtienen 7,4 g (rendimiento 93%) de N-(terc-octil)-4-[(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzamida en forma de un polvo blanco, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

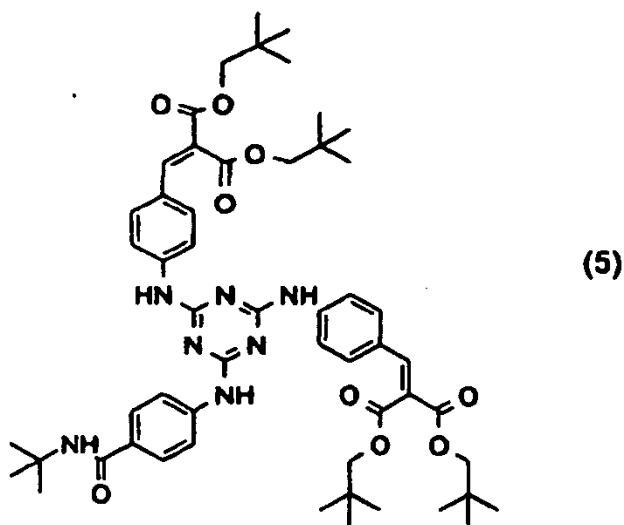
Cuarta etapa: Preparación del derivado del ejemplo 4:

En un microondas CEM Discover, se deja la mezcla íntimamente mezclada del producto de la etapa anterior (0,29 g $0,732 \times 10^{-3}$ moles), de para-aminobenzalmalonato de dineopentilo (0,5 g $1,44 \times 10^{-3}$ moles) y de bicarbonato de sodio (0,14 g $1,44 \times 10^{-3}$ moles) durante 4 minutos a una temperatura de 60°C y bajo una potencia de 300 Vatios y luego durante 15 minutos a una temperatura de 110°C. Se extrae el sólido amorfo formado con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite anaranjado obtenido a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 75:25). Se recuperan fracciones propias en forma de un aceite amarillo claro, que se solidifica para obtener el derivado del ejemplo 5 (0,6 g, rendimiento 86%) en forma de un polvo amarillo claro:

UV (Etanol):

$\lambda_{\text{máx}} = 351 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 763$; $\lambda_{\text{máx}} = 298 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 369$.

EJEMPLO 5: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4"-para-aminobenzamida de terc-butilo)-s-triazina de fórmula (5):



5

Primera etapa: Preparación de N-(terc-butil)-4-nitrobenzamida:

En un reactor, se añade en 30 minutos a una temperatura de 0-5°C cloruro de 4-nitrobenzoilo (18,9 g, 0,1 mol) disuelto en 60 ml de cloruro de metileno a una solución de terc-butilamina (8,3 g, 0,112 moles) y de trietilamina (15,6 ml, 0,112 moles) disueltas en 170 ml de diclorometano. Se lleva la mezcla de reacción a la temperatura del laboratorio y se deja bajo agitación durante 2 horas. Se lava la fase orgánica 2 veces con agua y se seca. Después de eliminar el solvente a presión reducida, se recrystaliza el sólido obtenido en isopropanol. Se obtienen 17,1 g (rendimiento: 77%) de N-(terc-butil)-4-nitrobenzamida en forma de un polvo amarillo claro (Pf 161-2°C), que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

15

Segunda etapa: Preparación de 4-amino-N-(terc-butil)benzamida:

En un hidrogenador de 1 litro, se hidrogena el producto anterior (17,1 g, 0,077 moles) disuelto en 300 ml de isopropanol en presencia de 3 g de paladio sobre carbón al 5% como catalizador (presión de hidrógeno: 7 bares) a una temperatura de 60°C durante 30 minutos. Tras filtración, concentración del solvente y secado a vacío, se obtienen 13,2 g (rendimiento: 89%) de 4-amino-N-(terc-butil)benzamida en forma de un polvo gris claro (Pf 123-4°C), que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

20

Tercera etapa: Preparación de N-(terc-butil)-4-[(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzamida:

25

En un reactor, se solubiliza a 10°C cloruro de cianurilo (11,71 g, 0,06 moles) en 150 ml de dioxano. Se añaden simultáneamente gota a gota a 10°C en 1 hora una solución del producto de la etapa anterior (11,53 g, 0,06 moles) disuelto en 60 ml de dioxano y una solución de carbonato de potasio (6,3 g, 0,03 moles) disuelto en 30 ml de agua. Se deja la mezcla heterogénea durante 2 horas a una temperatura de 10°C. Se añaden aproximadamente 300 ml de agua y se filtra el precipitado formado y se lava luego con agua. Después de secar a vacío, se obtienen 18 g (rendimiento 88%) de N-(terc-butil)-4-[(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzamida en forma de un polvo blanco (Pf 256-7°C), que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

30

Cuarta etapa: Preparación del derivado del ejemplo 5:

35

En un microondas CEM Discover, se deja la mezcla íntimamente mezclada del producto anterior (1,5 g, $4,4 \times 10^{-3}$ moles), de para-aminobenzalmalonato de dineopentilo (3 g, $8,8 \times 10^{-3}$ moles) y de bicarbonato de sodio (0,37 g, $8,8 \times 10^{-3}$ moles) durante 4 minutos a una temperatura de 60°C y bajo una potencia de 300 Vatios y luego durante 20 minutos a una temperatura de 150°C. Se extrae el sólido amorfo formado con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite marrón obtenido a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 60:40). Se recuperan fracciones propias en forma de un polvo amarillo claro del derivado del ejemplo 5 (0,7 g, rendimiento 17%):

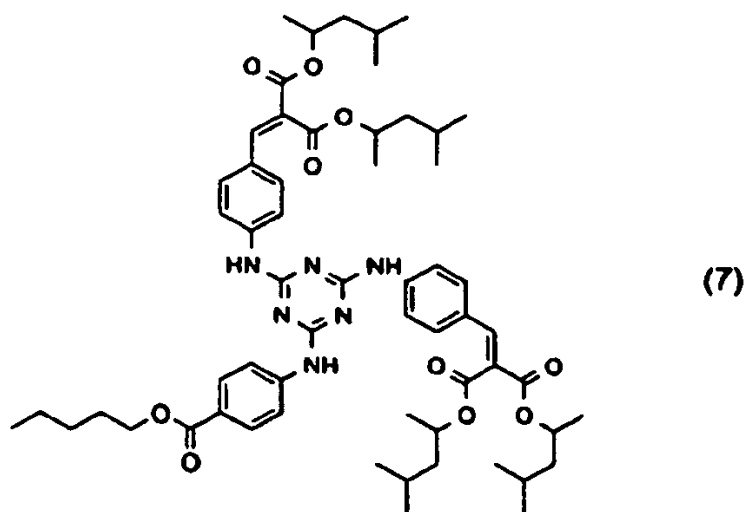
40

UV (Etanol):

$\lambda = 375 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 420$; $\lambda_{\text{máx}} = 345 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 813$; $\lambda = 299 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 420$.

45

EJEMPLO 6: Preparación de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo)-6-(4"-para-aminobenzoato de amilo)-s-triazina de fórmula (7):



5

Primera etapa: Preparación de malonato de 1,3-dimetilbutilo:

En un reactor coronado por un Dean Stark, se llevan a reflujo durante 2 horas ácido malónico (72,8 g, 0,7 moles) y alcohol 2-metil-4-pentanol (286 g, 2,8 moles) en 200 ml de tolueno en presencia de 1,8 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. Se filtra y se evapora el solvente. Se destila el producto obtenido a 147°C bajo 20 hPa. Se obtienen 160 g (rendimiento 79%) de malonato de 1,3-dimetilbutilo en forma de un aceite incoloro, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

15 Segunda etapa: Preparación de 4-nitrobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo:

En un matraz equipado con un Dean Stark coronado por un refrigerante y bajo burbujeo de nitrógeno, se ponen p-nitrobenzaldehído (49,9 g, 0,33 moles) y malonato de 1,3-dimetilbutilo (90 g, 0,33 moles) en 150 ml de tolueno. Se añaden el catalizador preparado con antelación, ácido acético (1,9 ml) y piperidina (3,3 ml) en suspensión en 4 ml de tolueno. Se lleva la mezcla bajo agitación a reflujo durante 7 horas 30 minutos y se elimina por medio del 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 y se seca después y se concentra a presión reducida. Se cromatografía el aceite marrón rojo obtenido en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 97:3). Se recuperan 56,8 g (rendimiento 43%) de fracciones propias de 4-nitrobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo en forma de un aceite amarillo, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Tercera etapa: Preparación de 4-aminobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo:

Bajo agitación y burbujeo de nitrógeno, se dispersa el derivado de la etapa anterior (56,8 g, 0,14 moles) en 80 ml de ácido acético. Se añaden 115 ml de agua. Se calienta la mezcla a 50°C. Se añade hierro (78,2 g, 1,4 moles) en porciones sin sobrepasar una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 1 hora). A continuación, se añade gota a gota ácido acético (115 ml) sin sobrepasar una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 2 horas). Se calienta durante 1 hora más a 55°C. Se enfría, se añade agua y se extrae 2 veces con diclorometano. Se lava la fase orgánica con agua, con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua y se seca después sobre sulfato de sodio. Tras concentración a presión reducida, se obtiene un aceite marrón rojo, que se purifica por pase sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 85:15). Se recristaliza en una mezcla de heptano y de 1,2-dicloroetano. Se recuperan 22,5 g (rendimiento 43%) de fracciones propias de 4-aminobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo en forma de un aceite anaranjado, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

40 Cuarta etapa: Preparación del derivado del ejemplo 6:

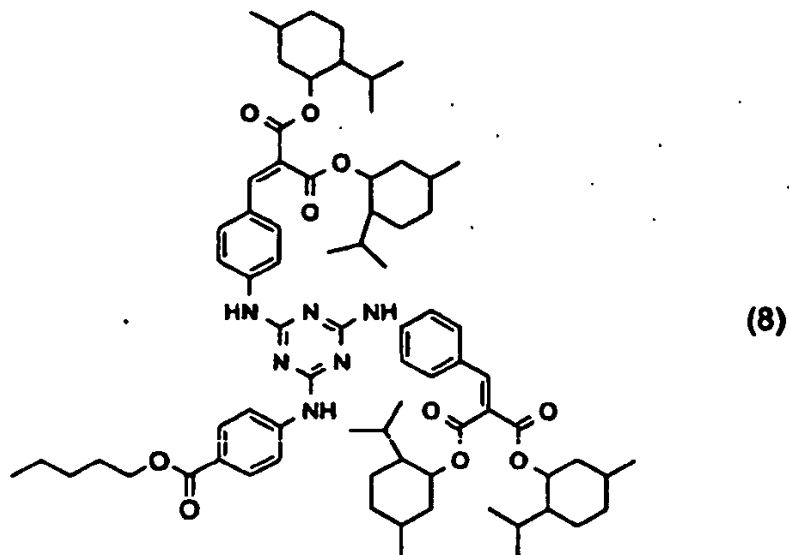
En un microondas CEM Discover, se deja la mezcla íntimamente mezclada del producto de la etapa anterior (0,5 g, $1,32 \times 10^{-3}$ moles), del producto de la segunda etapa del ejemplo 2 (0,235 g, $0,66 \times 10^{-3}$ moles) y de bicarbonato de sodio (0,11 g, $1,32 \times 10^{-3}$ moles) durante 4 minutos a una temperatura de 60°C y bajo una potencia de 300 Vatios y luego durante 25 minutos a una temperatura de 110°C. Se extrae el sólido amorfo formado con diclorometano. Se

lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite anaranjado obtenido a una separación en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 80:20). Se recuperan fracciones propias en forma de un aceite amarillo, que se solidifica para obtener el derivado del ejemplo 6 (0,4 g, rendimiento 57%) en forma de lentejuelas de color amarillo claro:

UV (Etanol):

$\lambda = 370 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 500$; $\lambda_{\text{máx}} = 337 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 800$; $\lambda = 300 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 411$.

EJEMPLO 7: Preparación de 2.4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dimentilo)-6-(4"-para-aminobenzoato de amilo)-s-triazina de fórmula (8):



Primera etapa: Preparación de malonato de dimentilo:

En un reactor coronado por un Dean Stark, se llevan a reflujo durante 6 horas ácido malónico (22,2 g, 0,213 moles) y mentol (70 g, 0,448 moles) en 100 ml de tolueno en presencia de 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. Se elimina el exceso de mentol por destilación a vacío (140°C bajo 0,6 hPa). Se trata el residuo con negro animal en isopropanol a reflujo. Tras filtración, aclarado y evaporación del solvente, se obtienen 61,8 g (rendimiento 76%) de malonato de dimentilo en forma de un aceite amarillo, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa: Preparación de 4-nitrobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo:

En un matraz equipado con un Dean Stark coronado por un refrigerante y bajo burbujeo de nitrógeno, se ponen p-nitrobenzaldehído (21,8 g, 0,144 moles) y malonato de dimentilo (61 g, 0,16 moles) en 100 ml de tolueno. Se añaden el catalizador preparado con antelación, ácido acético (0,92 ml) y piperidina (1,6 ml) en suspensión en 3 ml de tolueno. Se lleva la mezcla bajo agitación a reflujo durante 9 horas y se elimina por medio del Dean Stark el agua formada. Fueron necesarias tres 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 y se seca después y se concentra a presión reducida. Se cromatografía el aceite marrón rojo obtenido en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 95: 5). Se recuperan 37 g (rendimiento 50%) de fracciones propias de 4-nitrobenzalmalonato de dimentilo en forma de un aceite amarillo, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Tercera etapa: Preparación de 4-aminobenzalmalonato de 1,3-dimetilbutilo:

Bajo agitación y burbujeo de argón, se dispersa el derivado de la etapa anterior (37 g, 0,072 moles) en 30 ml de ácido acético y 45 ml de agua. Se calienta la mezcla a 50°C. Se añade hierro (24,4 g, 0,437 moles) en porciones sin sobrepasar una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 30 minutos). A continuación, se añade gota a gota ácido acético (45 ml) sin sobrepasar una temperatura de 55°C (tiempo de introducción 1 hora 30 minutos). Se calienta durante 1 hora más a 55°C. Se enfría, se añade agua y se extrae 2 veces con diclorometano. Se lava la fase orgánica con agua, con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua y se seca después sobre sulfato de sodio. Tras concentración a presión reducida, se obtiene una goma anaranjada, que se purifica por pase sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/ EtOAc 90:10). Se recuperan 8,6 g (rendimiento 25%) de fracciones propias de

4-aminobenzalmalonato de dimetilo en forma de un sólido amarillo, que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Cuarta etapa: Preparación del derivado del ejemplo 7:

- 5 En un microondas CEM Discover, se deja la mezcla íntimamente mezclada del producto anterior (2 g, $4,1 \times 10^{-3}$ moles), de 2,4-dicloro-6-(4'-aminobenzoato de amilo)-s-triazina (primera etapa del ejemplo 2) (0,73 g, $2,05 \times 10^{-3}$ moles) y de bicarbonato de sodio (0,34 g, $4,1 \times 10^{-3}$ moles) durante 30 minutos a una temperatura de 130-140°C y bajo una potencia de 300 Vatios. Se extrae el sólido amorfo formado con diclorometano. Se lava la fase orgánica 3 veces con agua y se seca y se concentra después a presión reducida. Se somete el aceite marrón obtenido a una separación
- 10 en columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 80:20). Se recuperan fracciones propias en forma de un polvo amarillo claro del derivado del ejemplo 7 (0,5 g, rendimiento 16%):
- UV (Etanol):
 $\lambda = 370$ nm, $E_{1\%} = 391$; $\lambda_{\text{máx}} = 340$ nm, $E_{1\%} = 538$; $\lambda = 300$ nm, $E_{1\%} = 313$.

15 **EJEMPLO A: EMULSIÓN Ac/Ag**

FASES	INGREDIENTES	CANTIDADES (% g)
FASE 1	MEZCLA DE MONOESTEARATO DE GLICERILO/ESTEARATO DE POLIETILENGLICOL (100 OE)	1
	ÁCIDO ESTEÁRICO	1,5
	POLIDIMETILSILOXANO	0,5
	ALCOHOL CETÍLICO	0,5
	MEZCLA DE CETILESTEARILGLUCÓSIDO/ALCOHOL CETILESTEARÍLICO	2
	CONSERVANTE	1
	TRIETANOLAMINA	0,45
	BENZOATO DE ALCOHOLES C ₁₂ /C ₁₅	15
	COMPUESTO DE FÓRMULA (1)	1
FASE 2	ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO, SAL DISÓDICA, 2 H ₂ O	0,1
	FOSFATO DE MONOCETILO MONOPOTÁSICO	1
	GLICERINA	5
	GOMA DE XANTANO	0,2
	AGUA DESIONIZADA (CS)	68,35
FASE 3	CROSPOLÍMERO DE ACRILATOS/ACRILATO DE ALQUILO C ₁₀₋₃₀	0,2
	ISOHEXADECANO	1
FASE 4	TRIETANOLAMINA	0,2
	AGUA DESIONIZADA	1

EJEMPLO B: EMULSIÓN Ac/Ag

FASES	INGREDIENTES	CANTIDADES (% g)
FASE 1	MEZCLA DE MONOESTEARATO DE GLICERILO/ESTEARATO DE POLIETILENGLICOL (100 OE)	1
	ÁCIDO ESTEÁRICO	1,5
	POLIDIMETILSILOXANO	0,5
	ALCOHOL CETÍLICO	0,5
	MEZCLA DE CETILESTEARILGLUCÓSIDO/ALCOHOL CETILESTEARÍLICO	2
	CONSERVANTE	1
	TRJETANOLAMINA	0,45
	BENZOATO DE ALCOHOLES C ₁₂ /C ₁₅	15
	COMPUESTO DE FÓRMULA (1)	5
FASE 2	ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO, SAL DISÓDICA, 2 H ₂ O	0,1
	FOSFATO DE MONOCETILO MONOPOTÁSICO	1
	GLICERINA	5
	GOMA DE XANTANO	0,2
	AGUA DESIONIZADA (CS)	64,35
FASE 3	CROSPOLÍMERO DE ACRILATOS/ACRILATO DE ALQUILO C ₁₀₋₃₀	0,2
	ISOHEXADECANO	1
FASE 4	TRJETANOLAMINA	0,2
	AGUA DESIONIZADA	1

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

Productos estudiados:

- 10 2,4,6-Tris(4'-aminobenzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina (ejemplo 1 de la patente EP 0.507.691).
- 2,4-Bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de butilo)-s-triazina = compuesto de fórmula (1) según la invención.
- 15 Se disolvieron los dos productos al 2% en peso en aceite Miglyol 812. Se extienden aproximadamente 10 mg de solución oleosa sobre 10 cm² en la superficie de un disco hueco de vidrio esmerilado; se determina la cantidad por pesada.
- 20 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 después con 10 ml de etanol al 10% de isopropanol y pase durante 5 min. por ultrasonidos. Se realizan las cuantificaciones de los productos por HPLC de los extractos.
- 25 Condiciones de HPLC: columna: UP5WOD-25QS, 250*4,6 mm, 5 µm, Interchrom; eluyente: metanol (ejemplo comparativo 1) y 98% de metanol + 2% de agua (ejemplo 1); caudal: 1 ml/min.; volumen inyectado: 10 µl; detección: regleta de diodos; rpm: 5,2 (compuesto de la técnica anterior) y 7,4 (compuesto del ejemplo 1).

Los índices de pérdida son determinados 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): % pérdida = $100 \cdot (S_0 - S_{irr}) / S_0$.

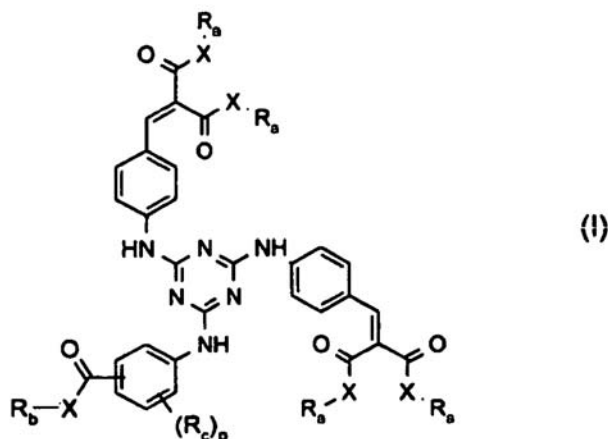
Resultados de fotoestabilidad

5

Compuestos	% Desaparición (pérdida media)
Compuesto (técnica anterior)	10,0
Compuesto de fórmula (1) (invención)	4,6

REIVINDICACIONES

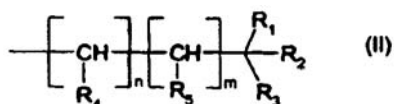
1. Compuesto de s-triazina que responde a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual:

los X, idénticos o diferentes, designan -O- o -NR₆-;

los R_a, idénticos o diferentes, designan un grupo de fórmula (II):



en la cual:

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado;

R₁ y R₂ pueden formar un anillo C₅-C₈ eventualmente sustituido por 1, 2 ó 3 grupos alquilo C₁-C₄ lineales o ramificados;

R₃, R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

n vale 0 ó 1;

m vale 0 ó 1;

a condición de que:

(i) cuando n = 1 y R₄ designa hidrógeno, entonces m sea igual a 0, y

(ii) cuando R₁ y R₂ forman un anillo C₅-C₈, entonces la suma n+m sea diferente de 2;

R₆ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈;

R_b designa un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado y eventualmente insaturado, un grupo cicloalquilo C₅-C₁₂ eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilo C₁-C₄ lineales o ramificados, el grupo -(CH₂CHR₇-O)_qR₈ o el grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₈;

R₇ representa hidrógeno o metilo;

R₈ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈;

q = 1-20,

el grupo COXR_b puede estar en la posición orto, meta o para del grupo amino;

R_c designa un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, el radical OH o un radical alcoxi C₁-C₂₀ lineal o ramificado;

p es igual a 0, 1 ó 2, **caracterizado por** ser seleccionado entre:

(1) aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

(a) n = m = 0 y

(b) R₁, R₂ y R₃ designan un alquilo C₁-C₄;

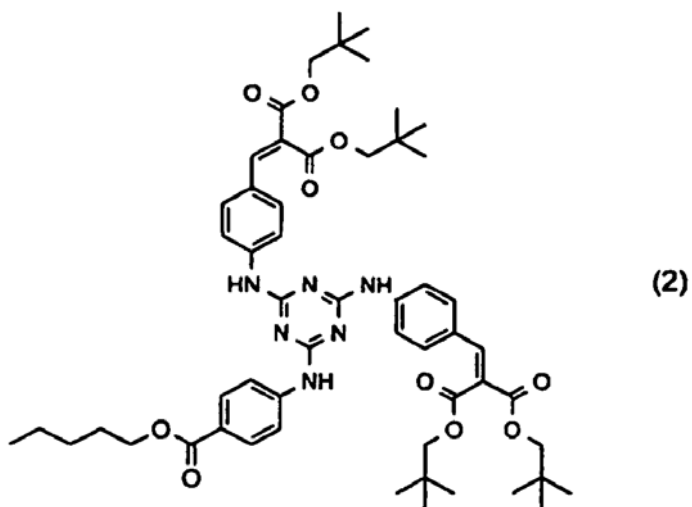
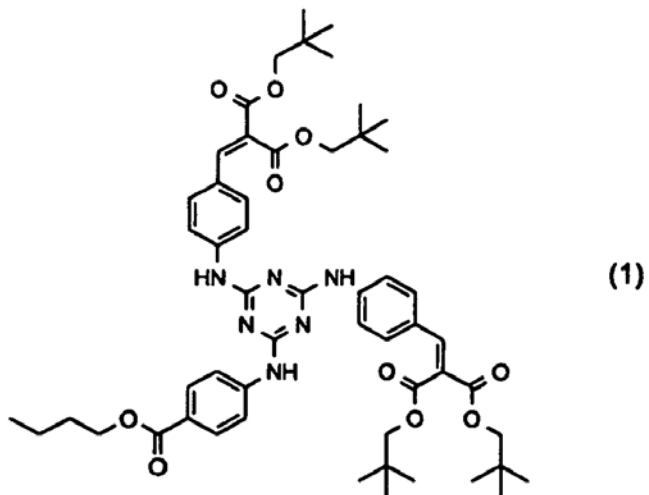
o bien R₃ designa hidrógeno y R₁ y R₂ forman un anillo C₅-C₈ eventualmente sustituido por 1 o dos radicales alquilo;

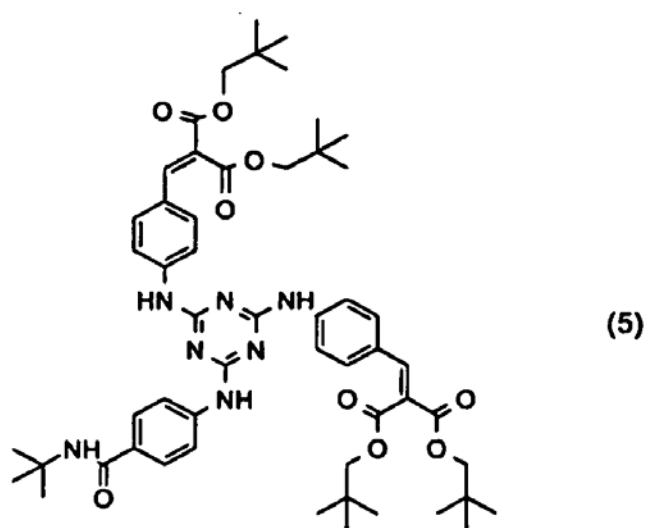
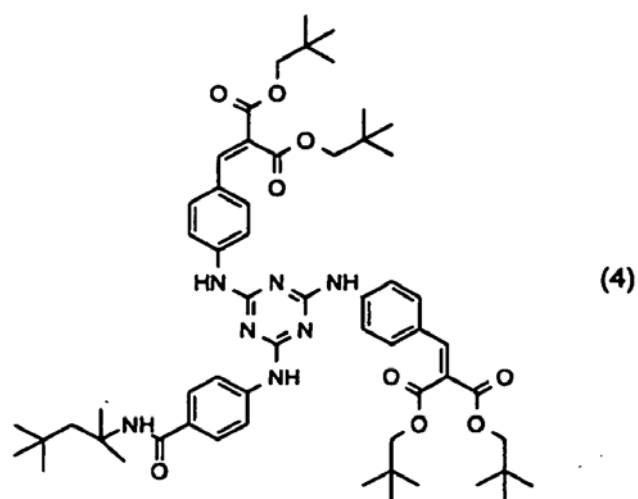
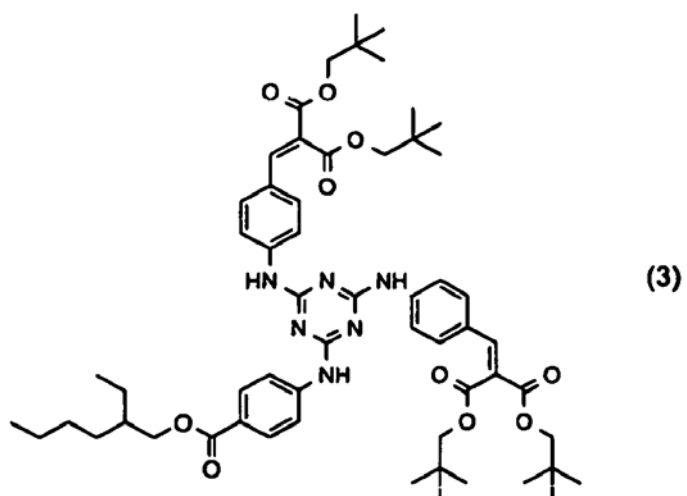
(2) aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

(a) $n = 1$ y R_4 designa un alquilo, en particular metilo, o $m = 1$ y R_5 designa un alquilo, en particular metilo, y

(b) R_1 y R_2 designan un alquilo C_1 - C_4 , y más particularmente metilo;

(3) los compuestos seleccionados entre:

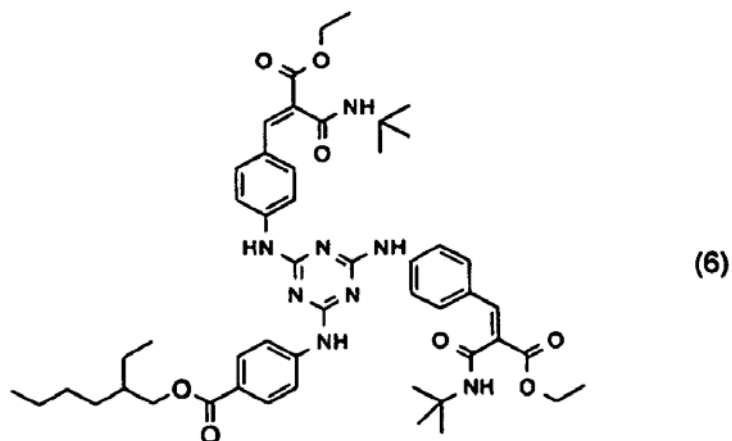






5

(4) el compuesto (6) de fórmula:



2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado por** ser seleccionado entre aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

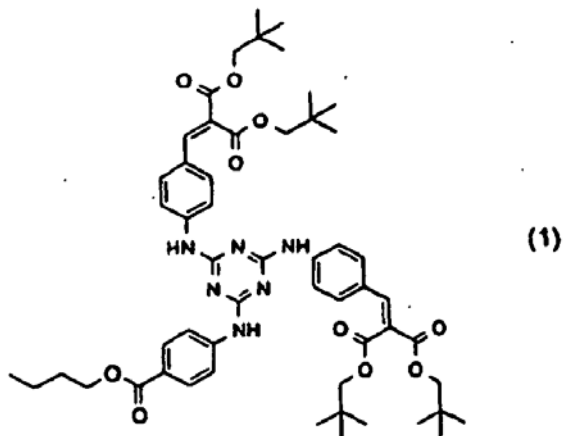
- (a) $n = m = 0$ y
- b) R_1 , R_2 y R_3 designan metilo,

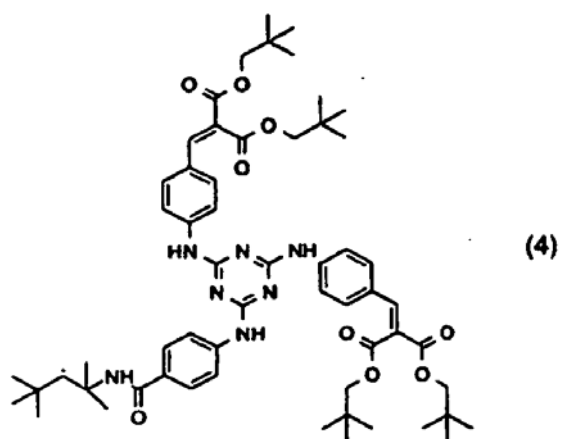
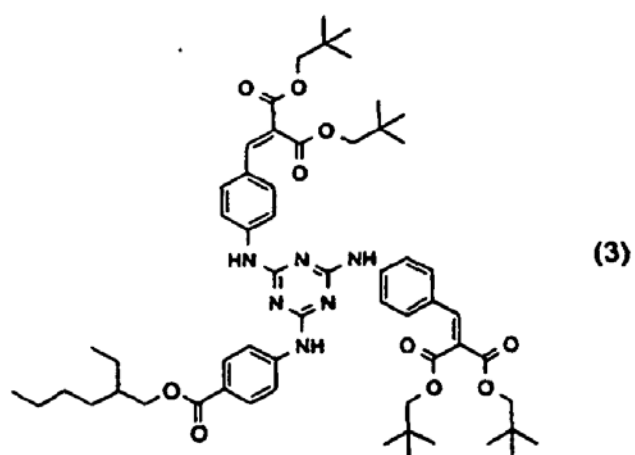
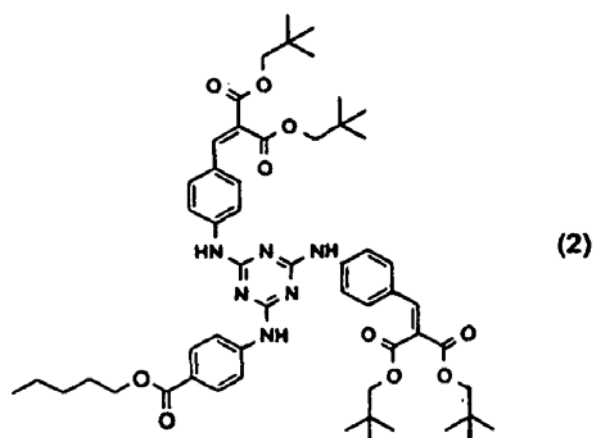
o bien R_3 designa hidrógeno y R_1 y R_2 forman un anillo de ciclohexilo.

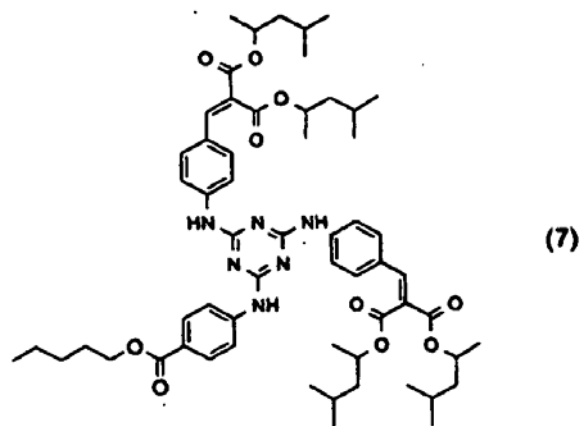
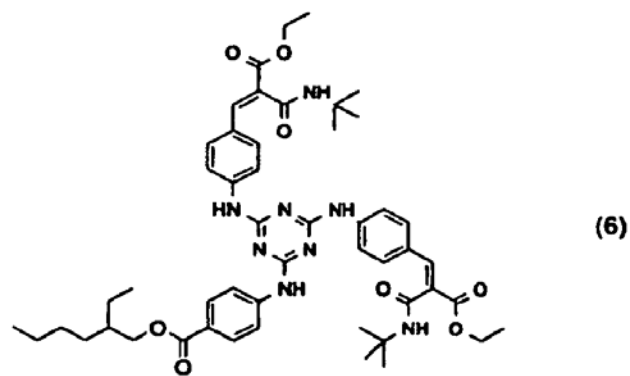
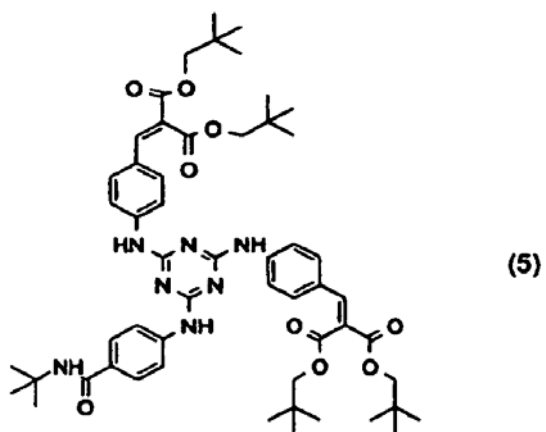
3. Compuesto según la reivindicación 1 4, **caracterizado por** ser seleccionado entre aquéllos para los cuales se reúnen las dos condiciones siguientes:

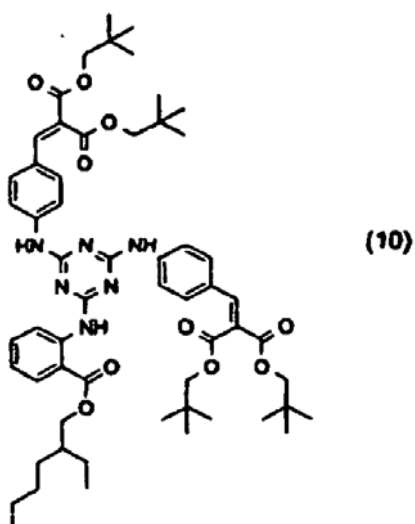
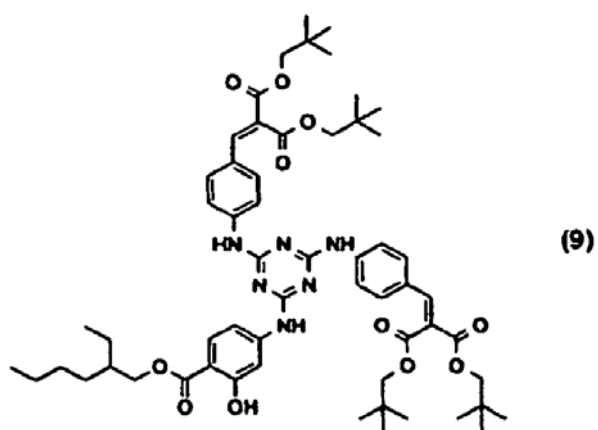
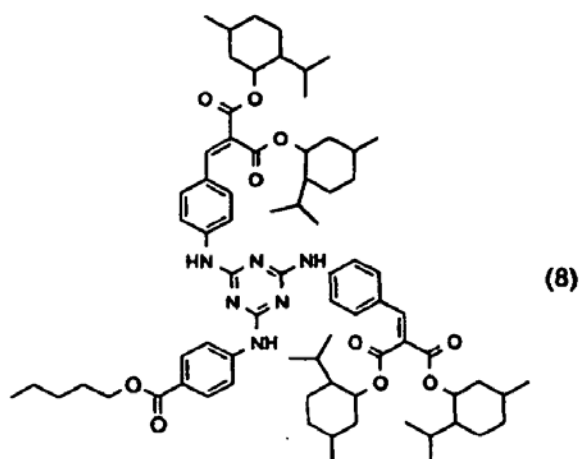
- (a) $n = 1$ y R_4 designa metilo, o $m = 1$ y R_5 designa metilo, y
- (b) R_1 y R_2 designan metilo.

4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por** ser seleccionado entre los compuestos de las fórmulas (1) a (10) siguientes:









5

10

5. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado por** tratarse de 2,4-bis(4'-aminobenzalmalonato de dineopentilo)- 6-(4"-aminobenzoato de butilo)-s-triazina de fórmula (1).

6. Composición cosmética o dermatológica, que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido en una de las reivindicaciones precedentes.

7. Composición según la reivindicación 6, donde el o los compuestos de fórmula (I) están presentes en proporciones que van del 0,01% al 20% en peso, preferentemente del 0,1% al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

5 8. Composición según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizada por** contener además otros agentes fotoprotectores activos en el UV-A y/o el UV-B.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada por** contener además al menos un agente de bronceado y/o de obscurecimiento artificial de la piel.

10 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizada por** contener además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los solventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrofílicos o lipofílicos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes antiespumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no
15 iónicos, zwitteriónicos o anfotéricos, principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores y los agentes alcalinizantes o acidificantes

11. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 para la
20 fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, del cabello, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo.

12. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 para la fabricación de productos de cuidado de la piel, de los labios, de las uñas, del cabello y/o del cuero cabelludo.

25 13. Utilización de una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 para la fabricación de productos de maquillaje.

14. Utilización de un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 5 7 en una composición cosmética o dermatológica como agente filtrante de las radiaciones UV.

30 15. Utilización de un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 5 7 como agente de control de la variación del color de la piel debida a las radiaciones UV.