

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 358**

51 Int. Cl.:

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07120372 .3**

96 Fecha de presentación: **09.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1927343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **Composición fotoprotectora que contiene un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible, un derivado de dibenzoilmetano, y una S-triazina siliciada y sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas**

30 Prioridad:
28.11.2006 FR 0655164

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
Candau, Didier

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 358 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición fotoprotectora que contiene un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible, un derivado de dibenzoilmetano, y una S-triazina siliciada y sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas

5 La invención se refiere a una composición que comprende al menos, en un soporte fisiológicamente aceptable, un sistema filtrante, caracterizada porque comprende:

(a) al menos un filtro UV de tipo derivado del dibenzoilmetano, y

(b) al menos un filtro UV de tipo 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de un derivado de dibenzoilmetano, y

(c) al menos un compuesto S-triazina siliciada sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I), o una de sus formas tautoméricas que se definirán más en detalle en adelante.

10 Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceado de la epidermis humana, y que los rayos de longitudes de onda más particularmente comprendidos entre 280 y 320 nm, conocidos bajo la denominación de UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar al desarrollo del bronceado natural. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una
15 demanda constante de medios de control de este bronceado natural con vistas a controlar así el color de la piel; conviene por lo tanto filtrar esta radiación UV-B.

Se sabe asimismo que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de ésta, en particular en el caso de una piel sensible o de una piel continuamente expuesta a las radiaciones solares. Los rayos UV-A provocan, en particular, una
20 pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en algunos 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, por ejemplo, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Por lo tanto, es deseable filtrar también la radiación UV-A.

A este respecto, una familia de filtros UV-A particularmente interesante está actualmente constituida por los
25 derivados del dibenzoilmetano, y en particular el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, que presentan en efecto un fuerte poder de absorción intrínseca. Estos derivados del dibenzoilmetano, que son ahora unos productos bien conocidos en sí a título de filtros activos en los UV-A, se describen en particular en las solicitudes de patentes francesas FR-A-2326405 y FR-A-2440933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0114607; el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano es, por otra parte, actualmente puesto a la venta con la denominación comercial de
30 "PARSOL 1789" por la compañía HOFFMANN LAROCHE.

Los derivados de 1,3,5-triazina son particularmente buscados en la cosmética solar debido a que son fuertemente activos en el UVB e incluso en el UV-A para algunos de estos compuestos, según la naturaleza de los sustituyentes utilizados. Se describen, en particular, en las solicitudes de patente US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP507691, EP796851, EP775698, EP878469, y EP933376, y se conoce en particular:

35 - la 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina o "Etilhexiltriazona" (nombre INCI), vendida bajo la denominación comercial de "UVINUL T 150" por la compañía BASF,

- la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o «diethylhexil Butamido Triazona» (nombre INCI) vendida bajo el nombre comercial de «UVASORB HEB» por SIGMA 3V. Estos poseen un fuerte poder absorbente de los UVB y sería por lo tanto muy interesante poder utilizarlos en asociación con el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano citado anteriormente con el objetivo de obtener unos productos que ofrecen una
40 protección amplia y eficaz en el conjunto de las radiaciones UV.

El documento EP 848 945 A1 describe el efecto fotoestabilizador de los derivados siliciados con función benzalmalonato sobre las mezclas de filtros de tipo dibenzoilmetano con unos derivados de 1,3,5-triazina.

45 El documento EP 841 341 A1 divulga unos compuestos de s-triazina siliciados como unos filtros antisolares en unas composiciones cosméticas fotoprotectoras.

Sin embargo, la solicitante ha constatado que algunos de estos derivados de 1,3,5-triazina, cuando están en presencia de 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano son fotosensibles, es decir bajo irradiación UV, presentan el inconveniente de degradarse químicamente de manera significativa. En estas condiciones, la asociación de los dos filtros no permite ya una protección solar amplia y prolongada de la piel y de los cabellos.

50 La solicitante ha descubierto, de manera sorprendente, que la introducción de una s-triazina siliciada sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula particular (I) en una composición que contiene un derivado de dibenzoilmetano, en particular 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, en asociación con al menos un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible, y en particular con 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-

triazina, permitía mejorar de manera muy notable la fotoestabilidad de este derivado de 1,3,5-triazina en el seno de tales composiciones, y por lo tanto la eficacia global de estas composiciones.

Este descubrimiento es la base de la invención.

5 La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición que comprende al menos, en un soporte fisiológicamente aceptable, un sistema filtrante, caracterizada porque comprende:

(a) al menos un filtro UV de tipo derivado del dibenzoilmetano, y

(b) al menos un filtro UV de tipo 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de un derivado de dibenzoilmetano, y

(c) al menos un compuesto S-triazina siliciado sustituido por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I), o una de sus formas tautoméricas que se definirán más en detalle en adelante.

10 Así, según la presente invención, se pueden realizar unas composiciones cosméticas o dermatológicas que contienen 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano en asociación con al menos un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible, composiciones en las que la concentración de derivado de 1,3,5-triazina sigue siendo relativamente constante incluso si estas composiciones son sometidas a la acción de la luz.

15 La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento para mejorar la estabilidad a la radiación UV (fotosensibilidad) de un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de un derivado de dibenzoilmetano; caracterizado porque consiste en añadir a dicha asociación al menos un compuesto s-triazina siliciado sustituido por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I) o una de sus formas tautoméricas que se definirán más en detalle en adelante.

20 La presente invención tiene asimismo por objeto el uso de al menos una s-triazina siliciada, sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I), o de una de sus formas tautoméricas que se definirán en adelante con más detalle, en una composición que comprende al menos un derivado de dibenzoilmetano y al menos un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de esta, con el objetivo de mejorar la fotoestabilidad de dicho derivado de 1,3,5-triazina.

25 Otras características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán en la lectura de la descripción detallada a continuación.

A continuación en la presente descripción, se entiende por "sistema que filtra las radiaciones UV", un agente que filtra las radiaciones UV constituido de un compuesto orgánico o mineral único que filtra las radiaciones UV, o bien una mezcla de varios compuestos orgánicos o minerales que filtran las radiaciones UV, por ejemplo una mezcla que comprende un filtro UVA y un filtro UVB.

30 Por "cosméticamente aceptable" se entiende compatible con la piel y/o sus apéndices, que presenta un color, olor y tacto agradables y que no genera molestias inaceptables (picores, tirantezas, rojeces), susceptibles de disuadir a la consumidora de utilizar esta composición.

35 Por "filtro fotosensible en presencia de un derivado de dibenzoilmetano" se entiende cualquier filtro susceptible de degradarse químicamente bajo una irradiación UV en presencia de un derivado de dibenzoilmetano; lo que se traduce en una pérdida en cantidad de filtro en la composición y/o una pérdida de eficacia solar después de la irradiación.

40 Según la presente invención, los compuestos s-triazina siliciados de fórmula (I) se utilizarán en una cantidad suficiente que permita obtener una mejora notable y significativa de la fotoestabilidad del derivado de 1,3,5-triazina en una composición dada que contiene un derivado de dibenzoilmetano. Esta cantidad mínima en agente fotoestabilizante a aplicar puede variar según la cantidad de triazina y de dibenzoilmetano presentes al principio en la composición y según la naturaleza del soporte cosméticamente aceptable elegido para la composición. Esta se puede determinar sin ninguna dificultad por medio de una prueba clásica de medición de fotoestabilidad.

Entre los derivados del dibenzoilmetano conformes a la invención, se pueden citar en particular, de manera no limitativa:

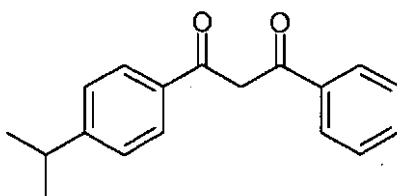
- 45
- el 2-metildibenzoilmetano,
 - el 4-metildibenzoilmetano,
 - el 4-isopropildibenzoilmetano,
 - el 4-terc-butildibenzoilmetano,
 - el 2,4-dimetildibenzoilmetano,

50

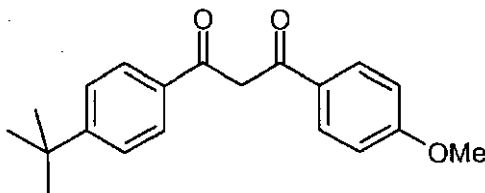
 - el 2,5-dimetildibenzoilmetano,

- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,
- el 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano,
- el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- 5 - el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

Entre los derivados del dibenzoilmetano mencionados anteriormente, se utilizará en particular el 4-isopropil-
 10 dibenzoilmetano, vendido bajo la denominación de "EUSOLEX 8020" por la compañía MERCK, y que responde a la fórmula siguiente:

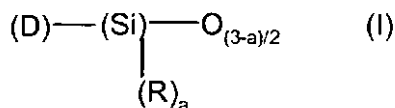


Se prefiere muy particularmente aplicar el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano o Butil-metoxi-dibenzoilmetano,
 puesto a la venta bajo la denominación comercial de "PARSOL 1789" por la compañía Roche Vitamins; este filtro
 responde a la fórmula siguiente:



15 El o los derivados del dibenzoilmetano pueden estar presentes en las composiciones conformes a la invención en cantidades que varían preferiblemente de 0,01 a 20% en peso y más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso y aún más preferiblemente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

20 Los compuestos s-triazina siliciadas sustituidos por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas conformes a la invención, responden a la fórmula general (I) siguiente, o a una de sus formas tautoméricas:

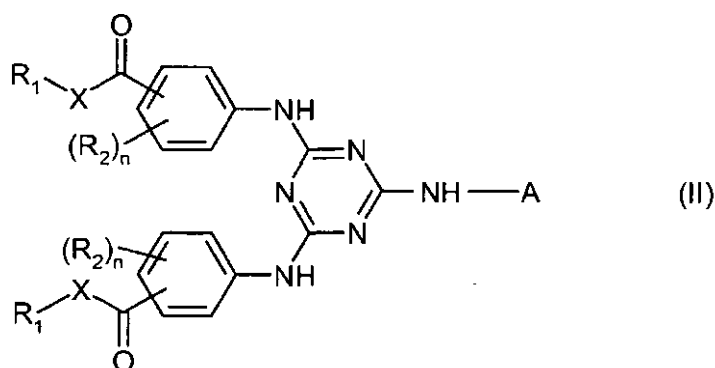


en la que

- R, idéntico o diferente, representa un radical alquilo de C₁-C₃₀, lineal o ramificado, y eventualmente halogenado o insaturado, un radical arilo de C₆-C₁₂, un radical alcoxi de C₁-C₁₀ o el grupo trimetilsililoxi;

25 - a = 0 a 3;

- el grupo D designa un compuesto s-triazina de fórmula (II) siguiente:



en la que

- X representa -O- o -NR₃-, con R₃ representando el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅,

5 - R₁ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado y eventualmente insaturado, y que puede contener un átomo de silicio, un grupo cicloalquilo de C₅-C₂₀, eventualmente sustituido con 1 a 3 radicales alquilo de C₁-C₄, lineales o ramificados, el grupo -(CH₂CHR₄-O)_mR₅ o el grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₆,

- R₄ representa hidrógeno o metilo; pudiendo estar el grupo (C=O)XR₁ en la posición orto, meta o para del grupo amino,

- R₅ representa el hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₈,

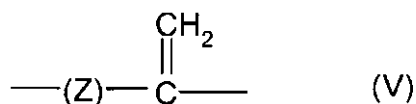
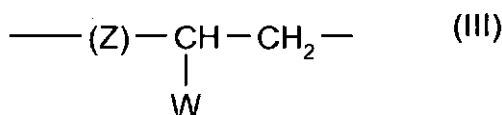
10 - R₆ representa el hidrógeno o un grupo alquilo de C₄-C₈,

- m es un número entero comprendido entre 2 y 20,

- n = 0 a 2,

15 - R₂ idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, un radical alcoxi de C₁-C₈, pudiendo formar juntos dos R₂ adyacentes de un mismo núcleo aromático un grupo alquiliden-dioxi en el que el grupo alquilideno contiene 1 ó 2 átomos de carbono.

- A es un radical divalente seleccionado de entre metileno, -[CH(Si(CH₃)₃)-, etileno o un grupo que responde a una de las fórmulas (III), (IV) ó (V) siguientes:

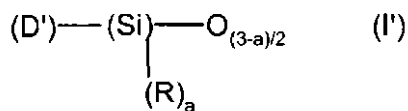


en las que:

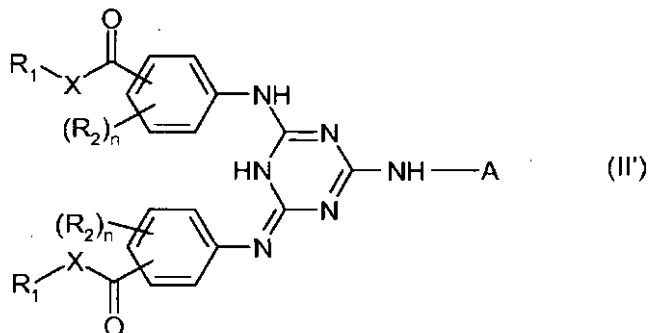
20 - Z es un diradical alquileno de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente sustituido con un radical hidroxilo o unos oxígenos y que puede eventualmente contener un grupo amino,

- W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, saturado o insaturado.

25 Se debe de señalar que los derivados de fórmula (I) pueden ser utilizados en sus formas tautoméricas y, más particularmente, en forma tautomérica de fórmula (I') siguiente:



en la que el grupo D' designa un compuesto s-triazina de fórmula (II') siguiente:



5 Además de las unidades de fórmula $-A-(Si)(R)_a(O)_{(3-a)/2}$, el organosiloxano puede comprender unas unidades de fórmula $(R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2}$, en las que:

R tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

b = 1, 2 ó 3.

Los derivados de s-triazina preferidos son aquellos para los cuales, en la fórmula (II) o (II'), al menos una, y más preferiblemente todas, de las características siguientes se cumplen:

10 R es metilo,

a = 1 ó 2,

X es O,

R₁ es un radical de C₄-C₅,

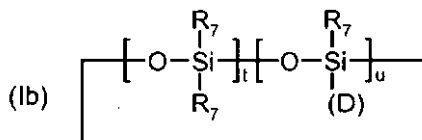
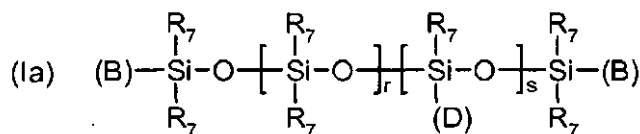
n = 0,

15 el grupo (C=O)XR₁ está en la posición para con respecto al grupo amino,

Z = -CH₂-.

W = H.

Preferiblemente, los compuestos s-triazina de la invención están representados por las fórmulas (Ia), (Ib) o (Ic) siguientes:



en las que:

- (D) responde a la fórmula (II) tal como se ha definido anteriormente,

- R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C_1 - C_{20} , fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililoxi o el radical hidroxilo,

5 - R_8 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo y alqueno, lineales o ramificados de C_1 - C_{20} , los radicales hidroxilo o fenilo,

- (B), idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R_7 y el radical (D),

- r es un número entero comprendido entre 0 y 200 inclusive,

- s es un número entero comprendido entre 0 y 50 y si $s = 0$, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),

10 - u es un número entero comprendido entre 1 y 10,

- t es un número entero comprendido entre 0 y 10, entendiéndose que $t + u$ es igual o mayor que 3, así como sus formas tautoméricas.

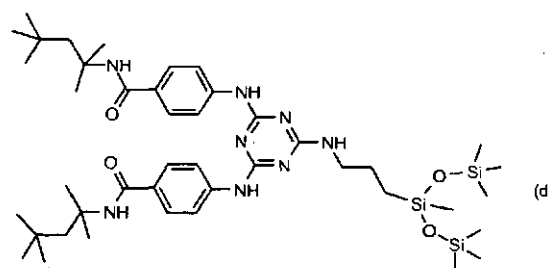
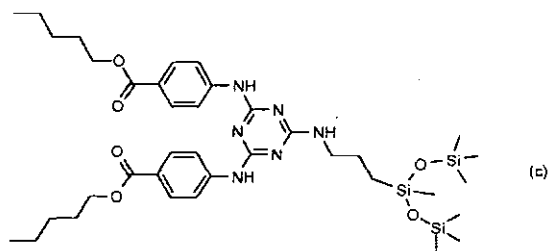
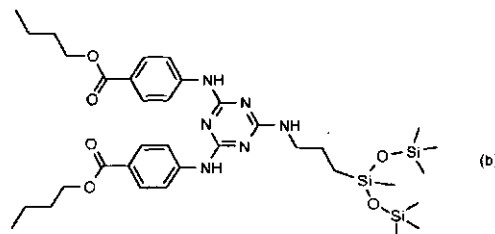
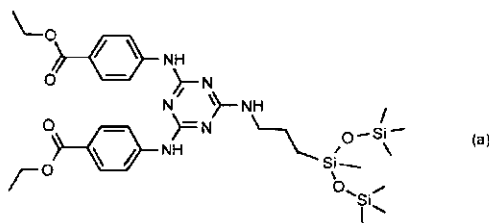
Los diorganosiloxanos lineales de fórmula (Ia) son particularmente preferidos.

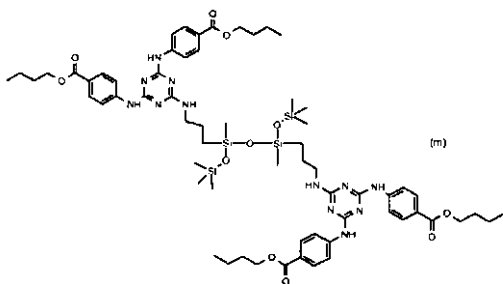
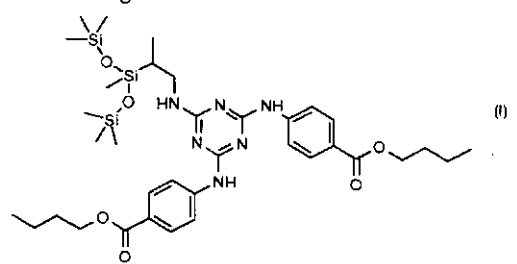
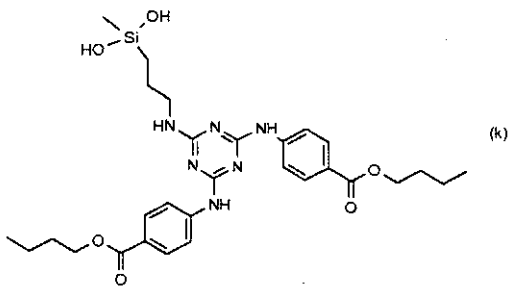
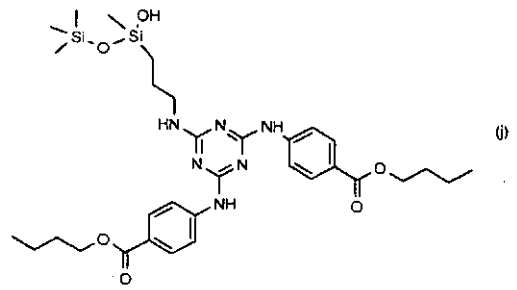
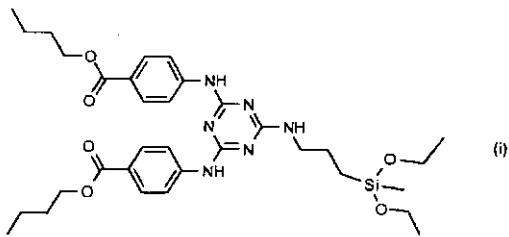
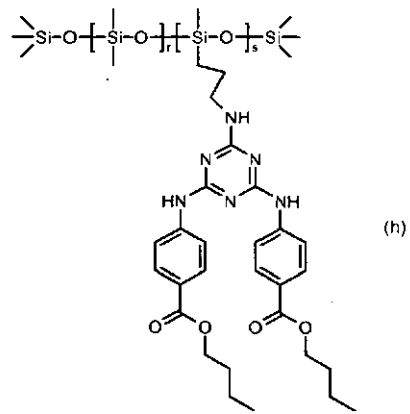
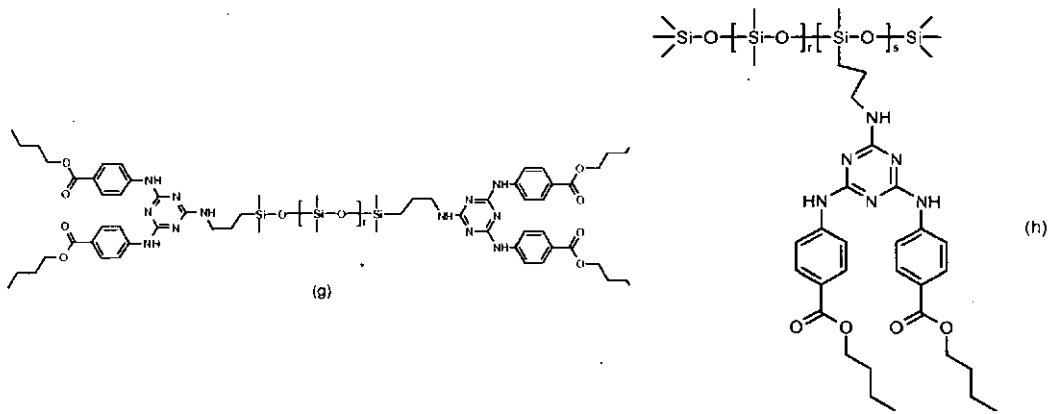
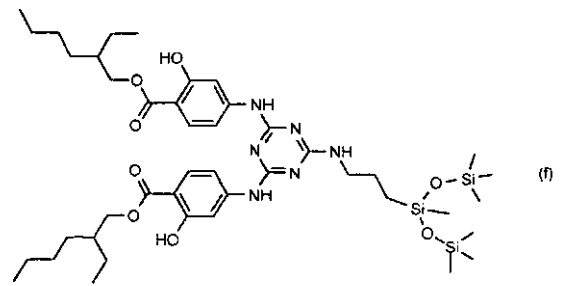
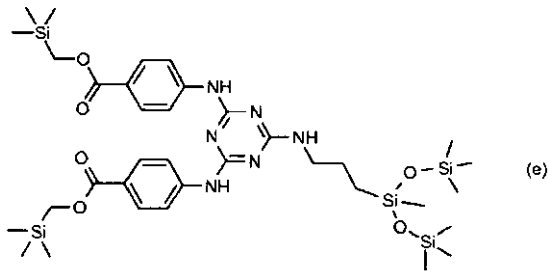
15 Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de fórmula (Ia) o (Ib) que entran en el ámbito de la presente invención, son unos oligómeros o polímeros estadísticos que presentan preferiblemente al menos una, y más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

- R_7 es el radical metilo o el radical hidroxilo,

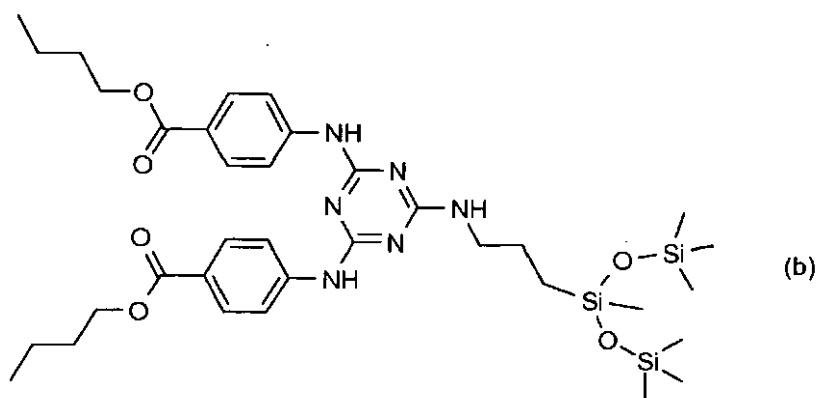
- B es preferiblemente metilo (en el caso de los compuestos lineales de fórmula (Ia)).

20 A título de ejemplos de compuestos de fórmula (I) particularmente preferidos, se citarán los compuestos de fórmula (a) a (m) siguientes, así como sus formas tautoméricas:

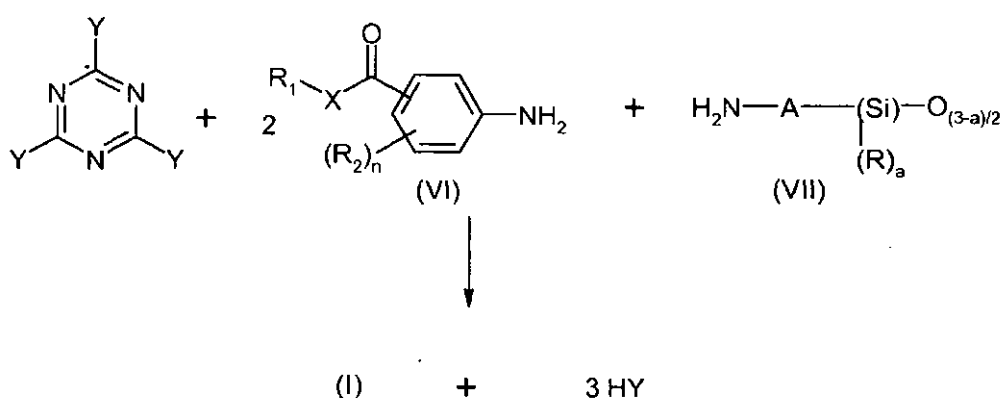




5 Se utilizará más particularmente el compuesto 2,4-bis(4'-di-ilaminobenzoato de n-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina de estructura (b):



Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener según el esquema de reacción siguiente:



5 en el que R, R₁, R₂, A, n y a responden a las definiciones anteriores, e Y representa un halógeno, en particular el cloro o el bromo.

El orden de introducción de los reactivos puede hacerse indiferentemente, 2 equivalentes del derivado de fórmula (VI) seguido de un equivalente del derivado de fórmula (VII) (vía 1) o 1 equivalente del derivado de fórmula (VII) seguido de 2 equivalentes del derivado de fórmula (VI) (vía 2).

10 Las reacciones anteriores se pueden efectuar eventualmente en presencia de un disolvente (por ejemplo: THF, acetona/agua para la primera etapa; tolueno, xileno o dicloro-1,2-etano para la segunda etapa), a una temperatura comprendida entre 0°C y 200°C, más particularmente entre 0°C y 20°C para la primera etapa, y entre 50 y 120°C para la segunda etapa, y en presencia o no de una base que captura el ácido formado (por ejemplo: bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sosa acuosa, trietilamina o piridina). Se pueden realizar igualmente en microondas, en presencia o no de un disolvente (por ejemplo: tolueno, xileno o dicloro-1,2-etano) o en presencia o no de 10% de grafito, a una temperatura de 50 a 150°C, a una potencia de 50-150 vatios durante un periodo de 10 a 30 minutos.

15 Cuando a es igual a 1-3 y R es un alcoxi, las polimerizaciones de los derivados monoméricos alcoxisilanos se pueden realizar por métodos clásicos de química de las siliconas.

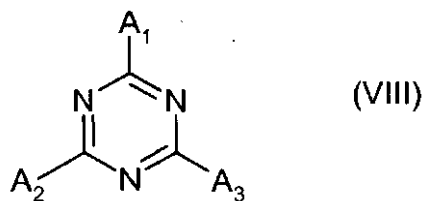
20 La preparación de los derivados aminados de ácido benzoico de fórmula (VI) se describe en particular en el documento FR 2151503. Como derivados aminados de ácido benzoico que son particularmente adecuados para la preparación de los compuestos según la invención, se pueden citar el 4-aminobenzoato de butilo y el 4-aminobenzoato de pentilo.

25 Las siliconas aminadas de fórmula (VII) se pueden obtener de Dow Corning Toray Silicone Co, Ltd., tales como las de estructura α,ω-diamino tal como el BY16-853 (viscosidad: 30; equivalente NH₂: 650) o el BY16-853B (viscosidad: 80; equivalente NH₂: 2200) o las de estructuras colgantes tal como el BY16-828 (viscosidad: 120; equivalente NH₂: 3500) o el BY16-850 (viscosidad: 1100; equivalente NH₂: 4000).

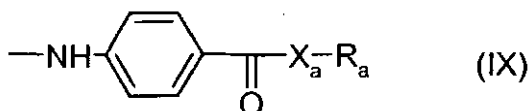
El aminometiltrimetilsilano vendido por la compañía Gelest y la bis(trimetilsilil)metilamina (RN 134340-00-4).

30 Los compuestos s-triazinas siliciadas de fórmula (I) conformes a la invención están preferentemente presentes en las composiciones conformes a la invención en unas cantidades comprendidas entre 0,01 y 20% en peso y más preferiblemente entre 0,1 y 10% y aún más preferiblemente entre 0,1 y 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los filtros UV de tipo 1,3,5-triazina fotosensibles conformes a la invención se seleccionan preferiblemente entre los derivados de 1,3,5-triazina de fórmula (VIII) siguiente:



en la que los radicales A_1 , A_2 y A_3 , idénticos o diferentes se seleccionan entre los grupos de fórmulas (IX):



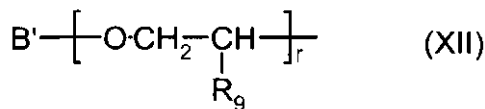
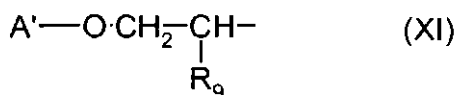
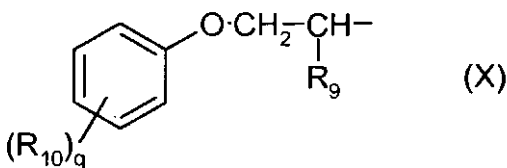
5

en la que:

- X_a , idénticos o diferentes, representan el oxígeno o el radical -NH-:

- R_a , idénticos o diferentes, se seleccionan entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5 - C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1 - C_4 ; un radical polioxietilenado que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y cuyo grupo OH terminal está metilado; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) siguiente:

10



en las que:

15

- R_9 es el hidrógeno o un radical metilo;

- R_{10} es un radical alquilo de C_1 - C_9 ;

- q es un número entero que va de 0 a 3;

- r es un número entero que va de 1 a 10;

- A' es un radical alquilo de C_4 - C_8 o un radical cicloalquilo de C_5 - C_8 ;

20

- B' se selecciona entre: un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_8 ; un radical cicloalquilo de C_5 - C_8 ; un radical arilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1 - C_4 .

Una primera familia más particularmente preferida de derivados de 1,3,5-triazina, en particular descrita en el documento EP-A-0 517 104, es la de las 1,3,5-triazinas que responden a la fórmula (VIII), en la que A_1 , A_2 y A_3 son de fórmula (IX) y presentan las características siguientes:

- uno de los radicales X_a-R_a representa el radical $-NH-R_a$, con R_a seleccionado entre: un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo;

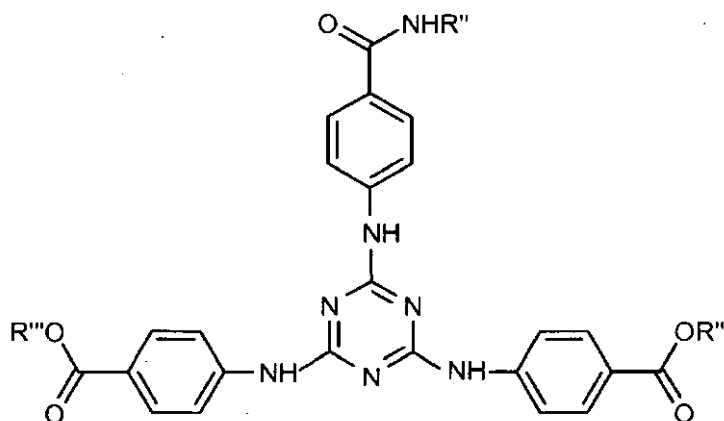
5 - los 2 otros X_a-R_a representan el radical $-O-R_a$, con R_a , idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo.

10 Una segunda familia más particularmente preferida de derivados de 1,3,5-triazina, en particular descrita en el documento EP-A- 570 838, es la de las 1,3,5-triazinas que responden a la fórmula (VIII), en la que A_1 , A_2 y A_3 son de fórmula (IX) y presentan el conjunto de las características siguientes:

- uno o dos X_a-R_a representa el radical $-NH-R_a$, con R_a seleccionado entre: un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo;

15 - siendo el otro o los dos otros X_a-R_a el radical $-O-R_a$, con R_a , idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo.

20 Una 1,3,5-triazina particularmente preferida de esta segunda familia es la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o «Diethylhexyl Butamido Triazone» vendida bajo el nombre comercial de «UVASORB HEB» por SIGMA 3V y que responde a la fórmula siguiente:



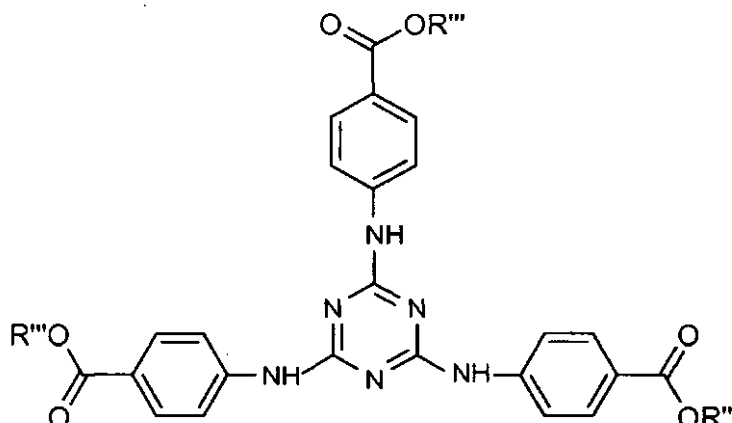
en la que R''' designa un radical etil-2-hexilo y R'' designa un radical terc-butilo.

25 Una tercera familia preferida de compuestos que se pueden utilizar en el ámbito de la presente invención, y que se describe en particular en el documento US 4,724,137, es la de las 1,3,5-triazinas que responden a la fórmula (VIII) en la que A_1 , A_2 y A_3 son de fórmula (IX) y presentan las características siguientes:

- X_a son idénticos y representan el oxígeno;

30 - R_a , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C_6-C_{12} o un radical polioxietilenado que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y cuyo grupo OH terminal está metilado.

Una 1,3,5-triazina particularmente preferida de esta tercera familia es la 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina o «Ethylhexyl Triazone» vendida en particular bajo la denominación comercial de "UVINUL T 150" por la compañía BASF y que responde a la fórmula siguiente:



en la que R''' designa un radical 2-etilhexilo.

Los compuestos 1,3,5-triazina fotosensibles están preferiblemente presentes en las composiciones conformes a la invención en unas cantidades comprendidas entre 0,01 y 20% en peso y más preferiblemente entre 0,1 y 10% y aún más preferiblemente entre 0,1 y 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención están generalmente adaptadas para una aplicación tópica sobre la piel y comprende por lo tanto generalmente un medio fisiológicamente aceptable, es decir compatible con la piel y/o sus apéndices (cabellos, pestañas, cejas, uñas). Se trata preferiblemente de un medio cosméticamente aceptable, es decir que presenta un color, olor y tacto agradables y que no genera molestias inaceptables (picores, tirantezas, rojeces), susceptibles de disuadir a la consumidora de utilizar esta composición.

Las composiciones conformes a la invención pueden comprender además otros filtros UV orgánicos o inorgánicos complementarios activos en los UVA y/o UVB.

Por supuesto, el experto en la técnica se preocupará de seleccionar el o los eventuales filtros complementarios y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas vinculadas intrínsecamente a las composiciones conformes a la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan en particular entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β -difenilacrilato; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolinas; los derivados bis-benzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP669323 y US 2,463,264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de benzoxazol tales como los descritos en las solicitudes de patente EP0832642, EP1027883, EP1300137 y DE10162844; los polímeros filtros y siliconas filtros tales como los descritos en particular en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de α -alquilestireno tales como los descritos en la solicitud de patente DE19855649; los 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 y EP133981, y sus mezclas.

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

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

PABA,

Etil PABA,

Etilhidroxipropil PABA,

Etilhexil dimetil PABA vendido en particular bajo el nombre de «ESCALOL 507» por ISP,

Gliceril PABA,

PEG-25 PABA vendido bajo el nombre de «UVINUL P25» por BASF.

Derivados salicílicos:

Homosalato vendido bajo el nombre de «Eusolex HMS» por Rona/EM Industries,

"Salicilato de etilhexilo vendido bajo el nombre de «NEO HELIOPAN OS» por Haarmann y REIMER,

Salicilato de dipropilenglicol vendido bajo el nombre de «DIPSAL» por SCHER,

Salicilato de TEA, vendido bajo el nombre de «NEO HELIOPAN TS» por Haarmann y REIMER,

Derivados cinámicos:

5 Metoxicinamato de etilhexilo vendido en particular bajo el nombre comercial de «PARSOL MCX» por HOFFMANN LA ROCHE,

Metoxicinamato de isopropilo,

Metoxicinamato Isoamilo vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN E 1000» por HAARMANN y REIMER,

Cinoxato,

10 Metoxicinamato de DEA,

Metilcinamato de diisopropilo,

Dimetoxicinamato de etilhexanoato de glicerilo

Derivados de β,β -difenilacrilato:

Octocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial de «UVINUL N539» por BASF,

15 Etocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial de «UVINUL N35» por BASF.

Derivados de benzofenona:

Benzofenona-1 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL 400» por BASF,

Benzofenona-2 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL D50» por BASF

Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL M40» por BASF,

20 Benzofenona-4 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL MS40» por BASF,

Benzofenona-5

Benzofenona-6 vendida bajo el nombre comercial de «Helisorb 11» por Norquay

Benzofenona-8 vendida bajo el nombre comercial de «Spectra-Sorb UV-24» por American Cyanamid

Benzofenona-9 vendida bajo el nombre comercial de «UVINUL DS-49» por BASF

25 Benzofenona-12.

Derivados del bencilidenalcanfor:

3-Bencilidenalcanfor fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SD» por CHIMEX,

4-Metilbencilidenalcanfor vendido bajo el nombre de «EUSOLEX 6300» por MERCK,

Ácido bencilidencanfósulfónico fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SL» por CHIMEX,

30 Ácido tereftalididencanfor sulfónico fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SX» por CHIMEX,

Metosulfato de canfobenzalconio fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SO» por CHIMEX,

Policrilamidometil benciliden alcanfor fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SW» por CHIMEX.

Derivados de fenilbenzimidazol:

Ácido fenilbenzimidazol sulfónico vendido en particular bajo el nombre comercial de «EUSOLEX 232» por MERCK,

35 Fenil dibenzimidazol Tetra-sulfonato de sodio vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN AP» por Haarmann y REIMER.

Derivados antranílicos:

Antranilato de metilo vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN MA» por Haarmann y REIMER.

Derivados de imidazolinas:

Dimetoxibenciliden dioxoimidazolin propionato de etilhexilo.

Derivados del benzalmalonato:

5 Poliorganosiloxano que comprende grupos funcionales benzalmalonato tal como el Polisilicona-15 vendido bajo la denominación comercial de «PARSOL SLX» por HOFFMANN LA ROCHE.

Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

-1,1-dicarboxi(2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno.

Los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios preferidos se selecciona entre

Metoxicinamato de etilhexilo

10 Homosalato

Salicilato de etilhexilo,

Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazol sulfónico,

Ácido Tereftaliliden Dicanfor sulfónico

15 Fenil dibenzimidazol Tetra-sulfonato de disodio

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

Benzofenona-5,

4-Metilbenziliden alcanfor,

20 Polisilicona-15

1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno,

y sus mezclas.

25 Los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios se seleccionan entre los pigmentos de óxidos metálicos revestidos o no (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) tal como, por ejemplo, unos pigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o de anatasa), de hierro, de zinc, de zirconio o de cerio, que son todos agentes fotoprotectores UV bien conocidos en sí.

Los pigmentos pueden ser revestidos o no revestidos.

30 Los pigmentos revestidos son unos pigmentos que han sufrido uno o varios tratamientos de superficie de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con unos compuestos tales como se describen, por ejemplo, en *Cosmetics & Toiletries*, febrero de 1990, vol. 105, p 53-64, tales como unos aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitinas, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, alcóxidos metálicos (de titanio o de aluminio), polietileno, siliconas, proteínas (colágeno, elastina), alcanolaminas, óxidos de silicio, óxidos metálicos o hexametáfosfato de sodio.

35 De manera conocida, las siliconas son unos polímeros u oligómeros órgano-siliciados de estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidas mediante polimerización y/o policondensación de silanos convenientemente funcionalizados, y constituidos en lo esencial por una repetición de unidades principales en los que los átomos de silicio están unidos entre sí mediante unos átomos de oxígeno (unión de siloxano), estando unos radicales hidrocarbonados eventualmente sustituidos directamente unidos por medio de un átomo de carbono sobre dichos átomos de silicio.

40 El término "siliconas" abarca asimismo los silanos necesarios para su preparación, en particular los alquilsilanos.

45 Las siliconas utilizadas para el revestimiento de los pigmentos que conviene a la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que contiene los alquilsilanos, los polidialquilsiloxanos y los polialquilhidrogenosiloxanos. Más preferiblemente aún, las siliconas se seleccionan del grupo que contiene el octiltrimetilsilano, los polidimetilsiloxanos y los polimetilhidrogenosiloxanos.

Por supuesto, los pigmentos de óxidos metálicos, antes de su tratamiento mediante siliconas, pueden haber sido tratados por otros agentes de superficie, en particular mediante óxido de cerio, de alúmina, de sílice, compuestos de aluminio, compuestos de silicio, o sus mezclas.

Los pigmentos revestidos son más particularmente unos óxidos de titanio revestidos:

- 5 - de sílice, tales como el producto "SUNVEIL" de la compañía IKEDA y el producto "Eusolex T-AVO" de la compañía MERCK,
- de sílice y de óxido de hierro, tales como el producto "SUNVEIL F" de la compañía IKEDA,
- 10 - de sílice y de alúmina, tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" y "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la compañía TAYCA, "TIOVEIL" de la compañía TIOXIDE, y «Mirasun TiW 60» de la compañía Rhodia,
- de alúmina, tales como los productos "TIPAQUE TTO-55 (B)" y "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la compañía ISHIHARA, y "UVT 14/4" de la compañía KEMIRA,
- 15 - de alúmina y de estearato de aluminio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 TV, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01 de la compañía TAYCA, los productos "Solaveil CT-10 W", "Solaveil CT 100" y "Solaveil CT 200" de la compañía UNIQEMA,
- de sílice, de alúmina y de ácido algínico, tal como el producto "MT-100 AQ" de la compañía TAYCA,
- de alúmina y de laurato de aluminio, tal como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la compañía TAYCA,
- 20 - de óxido de hierro y de estearato de hierro, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la compañía TAYCA,
- de óxido de zinc y de estearato de zinc, tales como el producto "BR351" de la compañía TAYCA,
- de sílice y de alúmina, y tratados mediante una silicona, tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS" de la compañía TAYCA,
- 25 - de sílice, de alúmina, de estearato de aluminio, y tratados mediante una silicona, tales como el producto "STT-30-DS" de la compañía TITAN KOGYO,
- de sílice y tratado mediante una silicona, tal como el producto "UV-TITAN X 195" de la compañía KEMIRA, o el producto "SMT-100 WRS" de la compañía TAYCA.
- 30 - de alúmina y tratados mediante una silicona, tales como los productos "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la compañía ISHIHARA, o "UV TITAN M 262" de la compañía KEMIRA,
- de trietanolamina, tales como el producto "STT-65-S" de la compañía TITAN KOGYO,
- de ácido esteárico, tales como el producto "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la compañía ISHIHARA,
- de hexametáfosfato de sodio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la compañía TAYCA.
- 35 Otros pigmentos de óxido de titanio tratados con una silicona son preferiblemente el TiO_2 tratado mediante el octiltrimetilsilano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales está comprendido entre 25 y 40 nm, tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "T 805" por la compañía DEGUSSA SILICES, el TiO_2 tratado por un polidimetilsiloxano y cuyo tamaño medio de partículas elementales es de 21 nm, tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "70250 Cardre UF TiO_2Si_3 " por la compañía CARDRE, el TiO_2 anatasa/rutilo tratado
- 40 mediante un polidimetilhidrogenosiloxano y cuyo tamaño medio de las partículas elementales es de 25 nm tal como aquel vendido bajo la denominación comercial de "MICRO TITANIUM DIOXIDE USP GRADE HYDROPHOBIC" por la compañía COLOR TECHNIQUES.

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

Los pigmentos de óxido de zinc no revestidos son, por ejemplo

- los comercializados bajo la denominación de "Z-cote" por la compañía Sunsmart;

- los comercializados bajo la denominación de "Nanox" por la compañía Elementis;

- los comercializados bajo la denominación de "Nanogard WCD 2025" por la compañía Nanophase Technologies;

Los pigmentos de zinc revestidos son, por ejemplo

5 - los comercializados bajo la denominación de «Z-COTE HP1» por la compañía SUNSMART (ZnO revestido por dimeticona);

- los comercializados bajo la denominación de "Oxide zinc CS-5" por la compañía Toshiba (ZnO revestido por polimetilhidrogensiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "Nanogard Zinc Oxide FN" por la compañía Nanophase Technologies (en dispersión al 40% en Finsolv TN, benzoato de alcoholes de C12-C15);

10 - los comercializados bajo la denominación de "DAITOPERSION ZN-30" y "DAITOPERSION Zn-50" por la compañía Daito (dispersiones en ciclopometilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietileno, que contiene 30% o 50% de nano-óxidos de zinc revestidos por sílice y polimetilhidrogensiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "NFD Ultrafine ZnO" por la compañía Daikin (ZnO revestido por fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en dispersión en ciclopentasiloxano);

15 - los comercializados bajo la denominación de "SPD-Z1" por la compañía Shin-Etsu (ZnO revestido por polímero acrílico injertado de silicona, disperso en ciclodimetilsiloxano);

- los comercializados bajo la denominación de "Escalol Z100" por la compañía ISP (ZnO tratado con alúmina y disperso en la mezcla metoxicinamato de etilhexilo/copolímero PVP-hexadeceno/meticona);

20 - los comercializados bajo la denominación de "Fuji ZnO-SMS-10" por la compañía Fuji Pigment (ZnO revestido de sílice y polimetilsilsesquioxano);

- los comercializados bajo la denominación de "Nanox Gel TN" por la compañía Elementis (ZnO dispersado al 55% en benzoato de alcoholes de C12-C15 con un policondensado de ácido hidroxiesteárico).

25 Los pigmentos de óxido de cerio no revestido son vendidos por ejemplo bajo la denominación de "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" por la compañía RHONE POULENC. Los nanopigmentos de óxido de hierro no revestidos son, por ejemplo, vendidos por la compañía ARNAUD bajo las denominaciones de "NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ", "NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)", o por la compañía MITSUBISHI bajo la denominación de "TY-220".

30 Los pigmentos de óxido de hierro revestidos son por, ejemplo, vendidos por la compañía ARNAUD bajo las denominaciones de "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", o por la compañía BASF bajo la denominación de "OXIDE DE FER TRANSPARENT".

35 Se pueden citar asimismo las mezclas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, cuya mezcla equiponderal de dióxido de titanio y de dióxido de cerio revestidos de sílice, vendido por la compañía IKEDA bajo la denominación de "SUNVEIL A", así como la mezcla de dióxido de titanio y de dióxido de zinc revestido de alúmina, de sílice y de silicona tal como el producto "M 261" vendido por la compañía KEMIRA o revestido de alúmina, de sílice y de glicerina tal como el producto "M 211" vendido por la compañía KEMIRA.

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

40 Las composiciones según la invención pueden asimismo contener agentes de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel (agentes autobronceadores), y más particularmente la dihidroxiacetona (DHA). Están preferiblemente presentes en unas cantidades comprendidas entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Las composiciones acuosas conformes a la presente invención pueden comprender además unos adyuvantes cosméticos clásicos seleccionados en particular entre los cuerpos grasos, los disolventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrofílicos o lipofílicos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes anti-espumantes, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfóteros, unos principios activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes, o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el campo cosmético y/o dermatológico.

50

Los cuerpos grasos pueden estar constituidos por un aceite o una cera diferente de las ceras apolares tales como se definieron anteriormente, o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o sustancialmente sólido a temperatura ambiente, y cuyo punto de fusión es generalmente superior a 35°C.

5 Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina); vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de pepita de grosella negra, de jojoba); sintéticas tal como el perhidroescualeno, los alcoholes, los ácidos o los ésteres grasos tal como el benzoato de alcoholes de C12-C15 vendido con la denominación comercial de "Finsolv TN" o "Witconol TN" por la compañía WITCO, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos de los cuales de los ácidos cáprico/caprílico, el dicaprililo carbonato vendido bajo la denominación de "Cetiol CC" por la
10 compañía Cognis), los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos.

Como compuestos cerosos, se pueden citar la cera de carnauba, la cera de abeja, el aceite de ricino hidrogenado, las ceras de polietileno y las ceras de polimetileno tal como aquella vendida bajo la denominación de Cirebelle 303 por la compañía SASOL.

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

Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos tales como los Carbopols (Carbomers) y los Pemuleno (acrilato de copolímero /alquil C10-C30-acrilato); las poliacrilamidas como por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres de Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: poliacrilamida/C13-14 isoparafina/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrilamida/copolímero de acriloldimetiltaurato de sodio / isohexadecano /
20 polisorbato 80) por la compañía Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, eventualmente reticulados y/o neutralizados, tal como el poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) comercializado por la compañía Hoechst bajo la denominación comercial de «Hostacerin AMPS» (nombre CTFA: poliacriloldimetil taurato de amonio o el SIMULGEL 800 comercializado por la compañía SEPPIC (nombre CTFA: poliacriloldimetil taurato de sodio / polisorbato 80 / oleato de sorbitan); los copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-
25 metilpropano sulfónico y de hidroxietilacrilato tal como el SIMULGEL NS y el SEPINOV EMT 10, comercializados por la compañía SEPPIC; los derivados celulósicos tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y, en particular, las gomas tales como la goma de xantana; y sus mezclas.

30 Como espesantes lipofílicos, se pueden citar los polímeros sintéticos tales como el poli-alquil C10-C30-acrilato vendido bajo la denominación de «INTELIMER IPA 13-1» y «INTELIMER IPA 13-6» por la compañía Landec, o también las arcillas modificadas tales como la hectorita y sus derivados, tales como los productos comercializados bajo los nombres de Bentone.

Entre los agentes activos, se pueden citar:

35 - las vitaminas (A, C, E, K, PP, etc.) y sus derivados o precursores, solos o en mezcla,

- los agentes anti-polución y/o agente anti-radical;

- los agentes despigmentantes y/o unos agentes pro-pigmentantes;

- los agentes anti-glicación;

- los agentes espesantes;

40 - 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 miorelajantes;

45 - los agentes tensores;

- los agentes matificantes;

- los agentes queratolíticos,

- los agentes descamantes;

- los agentes hidratantes;

- los agentes anti-inflamatorios;
- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células;
- los agentes repelentes de insectos;
- los antagonistas de las sustancias P o CRGP;

- 5
- los agentes anticaída y/o de crecimiento de los cabellos;
 - los agentes antiarrugas.

10 Por supuesto, el experto en la técnica seleccionará el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a las composiciones conforme a la invención no sean alteradas, o no lo sean sustancialmente, por la o las adiciones consideradas.

Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. Pueden presentarse, en particular, en forma de emulsión, simple o compleja (H/E, E/H, H/E/H, E/H/E) tal como una crema, una leche o un gel-crema; en forma de un gel acuoso; en forma de una loción. Pueden, eventualmente, estar envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

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

20 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante seleccionado entre los emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes se seleccionan de manera apropiada según la emulsión a obtener (E/H o H/E). Las emulsiones pueden contener asimismo otros tipos de estabilizantes de los polímeros gelificantes o espesantes.

25 Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones de E/H, se pueden citar, por ejemplo, los alquilésteres o éteres de sorbitán, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados tales como la dimeticona copoliol, tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación "DC 5225 C" por la compañía Dow Corning; y los alquil-dimeticona copoliol tales como el Laurilmeticona copoliol vendido bajo la denominación de "Dow Corning 5200 Formulation Aid" por la compañía Dow Corning; el Copoliol de cetil dimeticona tal como el producto vendido bajo la denominación de "Abil EM 90R" por la compañía Goldschmidt y la mezcla de copoliol de cetil dimeticona, de isoestearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendida bajo la denominación de "ABIL WE 09" por la compañía Goldschmidt. Se puede añadir asimismo uno o varios co-emulsionantes que, de manera ventajosa, pueden ser seleccionados del grupo que comprende los ésteres alquilados de polioli.

30 Como ésteres alquilados de polioli, se pueden citar en particular los ésteres de polietilenglicol tal como el PEG-30 dipolihiidroxiestearato tal como el producto comercializado bajo el nombre de Arlancel P135 por la compañía ICI.

35 Como ésteres de glicerol y/o de sorbitán, se pueden citar por ejemplo el isoestearato de poliglicerol, tal como el producto comercializado con la denominación de Isolan GI 34 por la compañía Goldschmidt; el isoestearato de sorbitán, tal como el producto comercializado bajo la denominación de Arlancel 987 por la compañía ICI; el isoestearato de sorbitán y el glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlancel 986 por la compañía ICI, y sus mezclas.

40 Para las emulsiones de H/E, se pueden citar como emulsionantes, por ejemplo, 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 (oxialquilenados y/o oxipropilenados) tal como la mezcla PEG-100 estearato/gliceril estearato comercializada por la compañía ICI bajo la denominación de Arlancel 165; los ésteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxialquilenados y/o oxipropilenados); los ésteres de azúcares tal como el estearato de sacarosa; los ésteres de alcohol graso y de azúcar, en particular los alquilpoliglucósidos (APG) tales como el decilglucósido y el laurilglucósido comercializados por ejemplo por la compañía Henkel bajo las denominaciones respectivas de Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetioestearilglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetioestearílico, comercializado por ejemplo bajo la denominación de Montanov 68 por la compañía Seppic, bajo la denominación de Tegocare CG90 por la compañía Goldschmidt y bajo la denominación de Emulgade KE3302 por la compañía Henkel, así como el araquidilglucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquídico y behénico y de araquidilglucósido comercializado bajo la denominación de Montanov 202 por la compañía Seppic. Según un modo particular de realización de la invención, la mezcla de alquilpoliglucósido tal como se define anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede estar en forma de una composición auto-emulsionante, tal como se describe por ejemplo en el documento WO-A-92/06778.

50 Entre los demás estabilizantes de emulsión, se utilizará más particularmente los polímeros de ácido isoftálico o de ácido sulfoisoftálico, y en particular los copolímeros de ftalato / sulfoisoftalato / glicol por ejemplo el copolímero de

dietilenglicol / ftalato / isoftalato / 1,4-ciclohexano-dimetanol (nombre INCI: poliéster-5) vendido bajo las denominaciones "Eastman AQ polymer" (AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) por la compañía Eastman Chemical.

5 Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de esta puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según unos procedimientos conocidos (Bangham, Standish y 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, en particular cosméticos, de la piel, de los labios y de los cabellos, incluido el cuero cabelludo, en particular para la protección y/o cuidado de la piel, de los labios y/o de los cabellos y/o para el maquillaje de la piel y/o de los labios.

10 Otro objeto de la presente invención está constituido por el uso de las composiciones según la invención tales como se definieron anteriormente para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos, de las pestañas, cejas y/o del cuero cabelludo, en particular unos productos de cuidado, unos productos de protección solar y unos productos de maquillaje.

Las composiciones cosméticas según la invención pueden, por ejemplo, ser utilizadas como producto de maquillaje.

15 Las composiciones cosméticas según la invención puede ser utilizadas, por ejemplo, como producto de cuidado y/o de protección solar para la cara y/o el cuerpo, de consistencia líquida a semi-líquida, tales como leches, cremas más o menos untuosas, gel-cremas, pasta. Pueden ser eventualmente envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

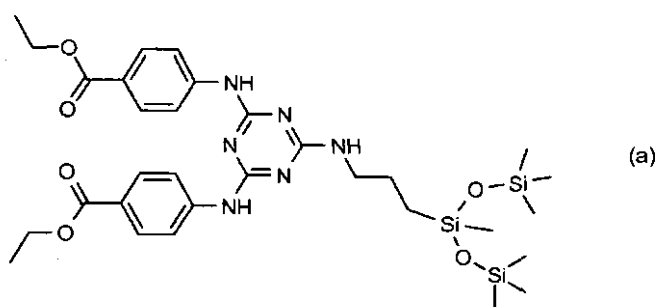
20 Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables conforme a la invención se aplican sobre la piel o los cabellos en forma de finas partículas por medio de dispositivos de presurización. Los dispositivos conforme a la invención son bien conocidos por el experto en la técnica y comprenden las bombas no-aerosoles o "atomizadores", los recipientes aerosoles que comprenden un propulsor, así como las bombas aerosoles que utilizan aire comprimido como propulsor. Estos últimos se describen en las patentes US 4,077,441 y US 4,850,517 (que forman parte integrante del contenido de la descripción).

25 Las composiciones envasadas en aerosol conforme a la invención contienen, en general, unos agentes propulsores convencionales tales como, por ejemplo, los compuestos hidrofluorados de diclorodifluorometano, el difluoroetano, el dimetiléter, el isobutano, el n-butano, el propano y el triclorofluorometano. Están presentes preferiblemente en cantidades comprendidas entre 15 y 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se darán ahora unos ejemplos concretos, pero de ninguna manera limitativos, que ilustran la invención.

EJEMPLOS DE SÍNTESIS:

30 EJEMPLO 1: Preparación del 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de etilo)-6-[[1.3.3.3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:



Primera etapa: preparación de la 2,4-dicloro-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina

35 A una disolución de cloruro de cianurilo (25 g, 0,135 moles) en 250 ml de acetona, se añaden gota a gota a 0°C el amino-1-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (41,7 g, 0,149 moles) y una disolución de bicarbonato de sodio (11,4 g, 0,135 moles) en 120 ml de agua, de tal manera que el pH se sitúe entre 3 y 6,5. Al final de la introducción, el pH es de 6,5. La agitación se mantiene después durante 1 hora y 30 minutos a 10°C, después se deja a temperatura del laboratorio. El precipitado formado se filtra, se lava con agua, se centrifuga y se seca. Se obtienen 55,2 g (Rendimiento: 95%) del derivado esperado en forma de un polvo blanco (P.f.: 59°C).

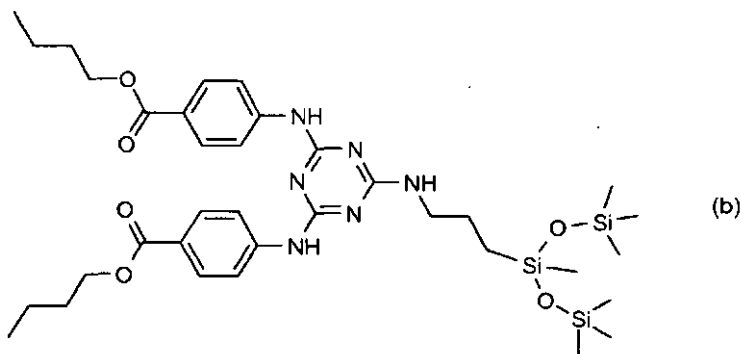
40 Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 1:

La mezcla del producto anterior (2,1 g, 0,005 moles) y de para-aminobenzoato de etilo (1,65 g, 0,01 moles) en suspensión en 20 ml de tolueno se calienta a reflujo durante 1 hora y 30 minutos. Se enfría y se añade a la resina obtenida del heptano caliente. Después de la trituración, filtración y secado, se obtienen 2,3 g (Rendimiento: 67%) del derivado del ejemplo 1 en forma de un polvo blanco:

5 P.f.: 106-108°C,

UV (etanol): λ_{\max} = 311 nm, E1% = 1147.

EJEMPLO 2: Preparación de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de n-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina



10 Bajo burbujeo de nitrógeno, la mezcla del producto de la primera etapa del ejemplo 1 (16,74 g, 0,0391 moles), del para-aminobenzoato de n-butilo (15 g, 0,0776 moles) y del carbonato de potasio (5,36 g, 0,0388 moles) se suspende en 170 ml de tolueno y se calienta a reflujo durante 1 hora y 20 minutos. Se enfría la mezcla de reacción y se añaden 150 ml de diclorometano. Los minerales son filtrados. El filtrado se lava con agua bicarbonatada y después 2 veces con agua. Se obtiene, después del secado de la fase orgánica y de la evaporación de los disolventes, un polvo blanco. Después de la recrystalización en una mezcla de EtOAc/heptano 1:15, se obtienen 20,1 g (rendimiento: 69%) del derivado del ejemplo 2 en forma de polvo blanco.

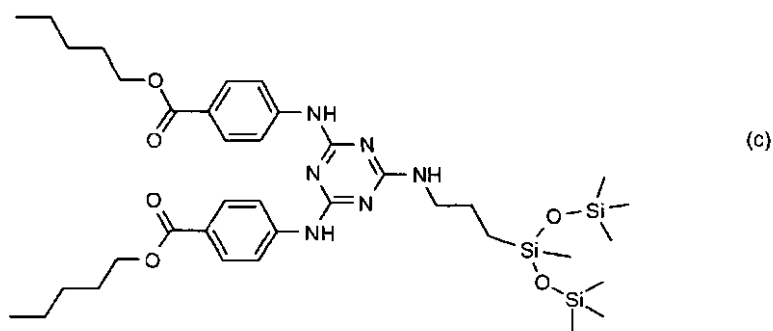
15

P.f.: 111-113°C,

UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 1055.

20 EJEMPLO 3: Preparación de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de n-pentilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina

20

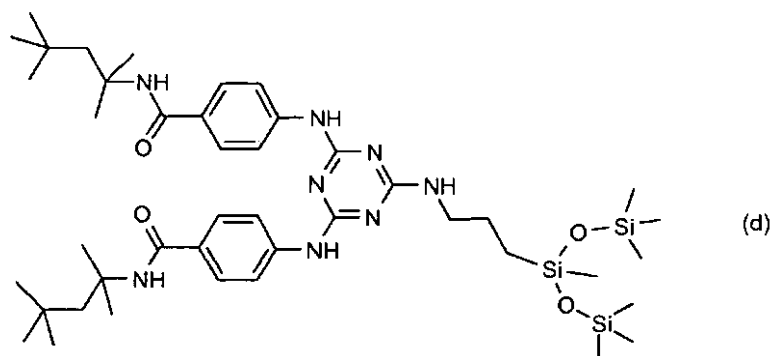


25 En un microondas CEM Discover, se calientan durante 20 minutos a una temperatura de 115°C y con una potencia de 150 vatios la mezcla del producto de la primera etapa del ejemplo 1 (1 g, $2,3 \times 10^{-3}$ moles), del para-aminobenzoato de n-pentilo (0,97 g, $4,6 \times 10^{-3}$ moles) y del bicarbonato de sodio (0,39 g, $4,6 \times 10^{-3}$ moles) en 15 ml de tolueno. Se añade a la mezcla de reacción diclorometano y se lava con una disolución saturada de cloruro de sodio y después 2 veces con agua. Se obtiene, después del secado de la fase orgánica y de la evaporación de los disolventes, un aceite transparente. Después de la purificación sobre una columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 85:15), se recuperan las fracciones propias del derivado del ejemplo 3 (0,9 g, rendimiento: 50%) en forma de un polvo blanco:

25

30 UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 1008.

EJEMPLO 4: Preparación de la 2,4-bis[4'-diilaminobenzamida de (1,1,3,3-tetrametilbutil)]-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:



Primera etapa: preparación del 4-nitro-N-(terc-octil)benzamida:

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

Segunda etapa: preparación del 4-amino-N-(terc-octil)benzamida:

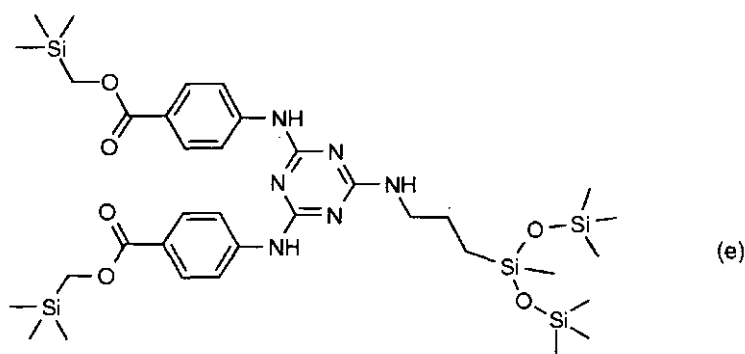
10 En un hidrogenador de 500 ml, se hidrogena 4-nitro-N-(terc-octil)benzamida (30 g, 0,108 moles) disuelto en 200 ml de acetato de etilo en presencia de 4,8 g de paladio al 10% sobre carbono al 50% de agua como catalizador (presión del hidrógeno: 8-10 bares) a una temperatura de 70-75°C durante 1 hora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

15 Tercera etapa: preparación del derivado del ejemplo 4:

20 En un microondas CEM Discover, se calientan durante 20 minutos a una temperatura de 115°C y con una potencia de 150 vatios la mezcla del producto de la primera etapa del ejemplo 1 (1 g, $2,3 \times 10^{-3}$ moles), del producto de la etapa anterior (1,16 g, $4,6 \times 10^{-3}$ moles) y del bicarbonato de sodio (0,39 g, $4,6 \times 10^{-3}$ moles) en 10 ml de tolueno seco. Se añade a la mezcla de reacción diclorometano y se lava con una disolución saturada de cloruro de sodio y después 2 veces con agua. Se obtiene, después del secado de la fase orgánica y de la evaporación de los disolventes, un aceite amarillo claro. Después de la purificación sobre una columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 70:30), se recuperan las fracciones propias del derivado del ejemplo 3 (0,9 g, rendimiento: 45%) en forma de escamas blancas:

UV (etanol): $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$, $E1\% = 775$.

25 EJEMPLO 5: Preparación de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de metiltrimetilsililo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililo)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina



Primera etapa: preparación del 4-aminobenzoato de metiltrimetilsililo:

30 En un reactor, se introducen gota a gota a 80°C clorometiltrimetilsililo (38,5 g, 0,314 moles) a la mezcla heterogénea de la sal de potasio de ácido para-amino benzoico (50 g, 0,285 moles) en 350 ml de DMF. Se calienta a reflujo durante 3 horas. Después del enfriamiento, se filtran las sales y se evapora el DMF. El residuo se recoge en

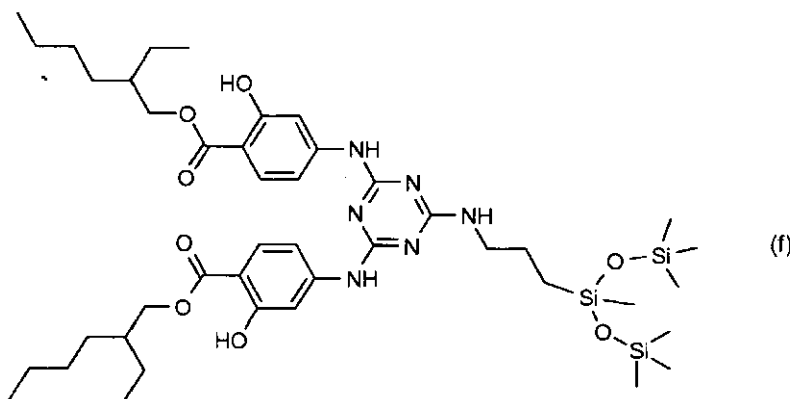
diclorometano, se seca y se evapora el disolvente. El aceite obtenido se purifica mediante destilación. Se recuperan las fracciones que destilan a 189°C a vacío de 0,6 mbares. El aceite cristaliza. Se obtienen 50,4 g (rendimiento: 79%) del derivado del ejemplo 5 en forma de un polvo blanco y se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 5:

- 5 Bajo burbujeo de nitrógeno, la mezcla del producto de la primera etapa del ejemplo 1 (2,1 g, $4,9 \times 10^{-3}$ moles) y del derivado de la etapa anterior (2,19 g, $9,8 \times 10^{-3}$ moles) y en 40 ml de tolueno, se calienta durante 5 horas. Se enfría y se evapora el disolvente. El residuo se recoge en diclorometano, se seca y se evapora el disolvente. Se obtienen 3 g (rendimiento: 76%) del derivado del ejemplo 5 en forma de una goma amarilla pálida.

UV (etanol): $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 907$.

- 10 EJEMPLO 6: Preparación de la 2,4-bis(2'-hidroxi-4'-diilaminobenzoato de etil-2-hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:

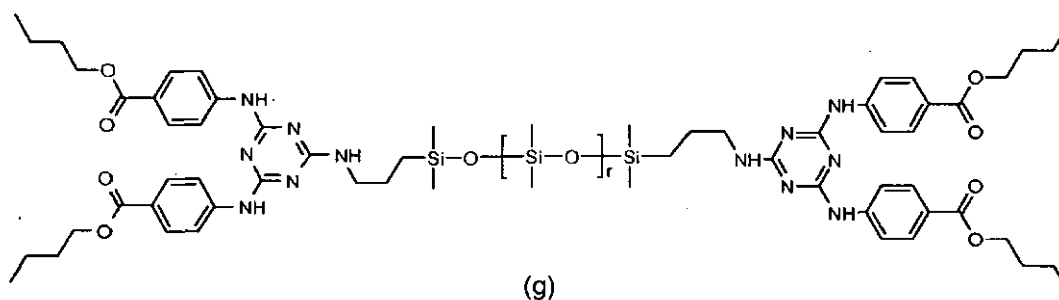


- 15 Bajo burbujeo de nitrógeno, se calienta a reflujo durante 5 horas una mezcla de 2-hidroxi-4-aminobenzoato de etil-2-hexilo (1,4 g, $5,57 \times 10^{-3}$ moles) y del producto de la primera etapa del ejemplo 1 (1,19 g, $2,78 \times 10^{-3}$ moles) en 10 ml de tolueno. Se enfría y evapora el disolvente. El residuo se cromatografía sobre columna de sílice (eluyente: heptano/EtOAc 9/1). Se obtienen 1,58 g (rendimiento: 64%) de las fracciones propias del derivados del ejemplo 6 en forma de una pasta blanca:

UV (etanol): $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$, $E1\% = 480$

$\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$, $E1\% = 709$

- 20 EJEMPLO 7: Preparación del derivado estadístico de fórmula (Ia, III): $R_1 = n$ -butilo, $X = O$, $n = 0$, $B = A$, $W = H$, $Z = CH_2$, $R_7 = CH_3$, $S = 0$, $r = 8,1$:



Primera etapa: preparación de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina:

- 25 A una disolución de cloruro de cianurilo (54,36 g, 0,295 moles) en 500 ml de dioxano y 50 ml de agua, se añaden gota a gota a 5°C simultáneamente para-aminobenzoato de n-butilo (113,94 g, 0,59 moles) y una disolución de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 moles) en 50 ml de agua, de tal manera que el pH se sitúe entre 3 y 6,5. Se mantiene durante 1 hora y 30 minutos a 5°C. Un precipitado se forma en el medio que corresponde a la s-triazina monosustituida. Se calienta progresivamente hasta 70°C y se añade el segundo equivalente de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 moles) en 50 ml de agua. La agitación se mantiene después durante 5 horas a 70°C. Se enfría y se filtra la mezcla de reacción. El precipitado formado se lava con agua, se centrifuga y se seca. Después de la
- 30

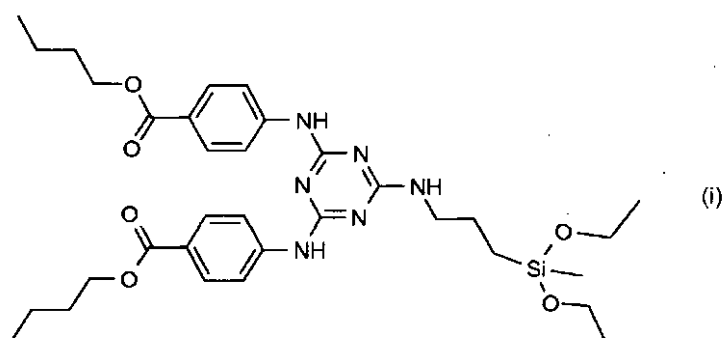
recristalización en dioxano/agua, se obtienen, después del secado a vacío, 52,5 g (rendimiento: 36%) del primer chorro de recristalización de 2,4-bis-(4'-diilaminobenzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina en forma de un polvo blanco.

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 7:

5 Bajo burbujeo de nitrógeno, se calienta a 70°C durante 5 horas una mezcla del producto anterior (2 g, 4×10^{-3} moles), de polidimetilsiloxano terminado con aminopropilo (DMS-A-11 de Gelest)(2,13 g, 2×10^{-3} moles) y de piridina (0,32 ml, 4×10^{-3} moles) en 40 ml de tolueno. Se enfría, se añade diclorometano y se lava la fase orgánica 3 veces con agua. Se obtienen, después del secado de la fase orgánica y de la evaporación de los disolventes, un aceite marrón. Después del tratamiento con negro en etanol en caliente y de la filtración sobre celita, se obtienen 3,3 g (rendimiento: 70%) del derivado del ejemplo 7 en forma de una goma marrón claro:

10 UV (etanol): $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 916$.

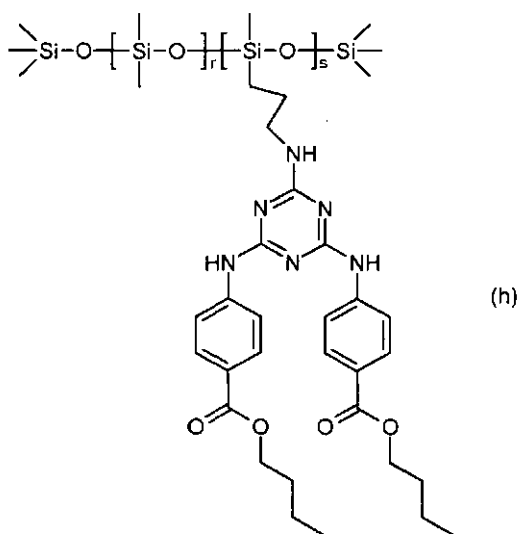
EJEMPLO 8: Preparación del 4-[[4-[[4-(butoxicarbonil)fenil]amino]-6-{{3-[dietoxi(metil)silil]propil}amino}-1,3,5-triazin-2-il]amino]benzoato de butilo:



15 Bajo burbujeo de nitrógeno, se calienta progresivamente hasta 70°C la mezcla heterogénea del producto de la primera etapa del ejemplo 7 (20 g, 0,04 moles) y de aminopropildietoximetilsilano (15,37 g, 0,08 moles). Al final de una hora, se enfría, se añade diclorometano y se lava la fase orgánica 3 veces con agua. Se obtiene, después del secado de la fase orgánica y de la evaporación de los disolventes y de una recristalización en heptano, 21 g (rendimiento de 80%) de un sólido blanco del derivado del ejemplo 8:

UV (etanol): $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 1197$.

20 EJEMPLO 9: Preparación del derivado estadístico de fórmula (1a, III) obtenido mediante polimerización del derivado del ejemplo (8) con D5 + MM: $R_1 = n$ -butilo, $X = O$, $n = 0$, $W = H$, $a = 1$, $b = 2$, $R = \text{CH}_3$, $Z = \text{CH}_2$:

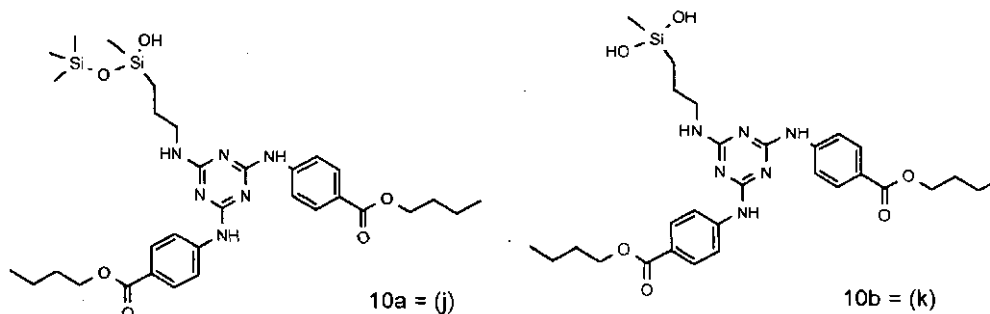


25 Bajo burbujeo de nitrógeno, la mezcla heterogénea del producto del ejemplo 8 (1 g, $1,53 \times 10^{-3}$ moles), de decametilsiloxano (D5)(0,57 g, $1,53 \times 10^{-3}$ moles), de hexametildisiloxano (MM)(0,062 g, $0,38 \times 10^{-3}$ moles) y de ácido clorhídrico concentrado (0,1 ml) se agita enérgicamente en una mezcla de 10 ml de tolueno y 1 ml de

agua. Se calienta progresivamente hasta 70°C y se deja a esta temperatura durante 2 horas. Después del enfriamiento a temperatura ambiente y de la dilución con agua, se filtra el conjunto. El precipitado obtenido se lava con agua y se seca. Se obtienen así 0,56 g de un polvo blanco del derivado del ejemplo 9:

UV (etanol): λ_{max} = 311 nm, E1% = 892.

- 5 EJEMPLOS 10a y 10b: Preparación de los derivados: 4-[[4-[[4-(butoxicarbonil)fenil]amino]-6-[[3(1-hidroxi-1,3,3,3-tetrametildisiloxanil)propil]amino]-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzoato de butilo y 4,4'-[[6-[[3-[dihidroxi(metil)silil]propil]amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]diimino]dibenzoato de dibutilo obtenido mediante tratamiento ácido del derivado del ejemplo (2):

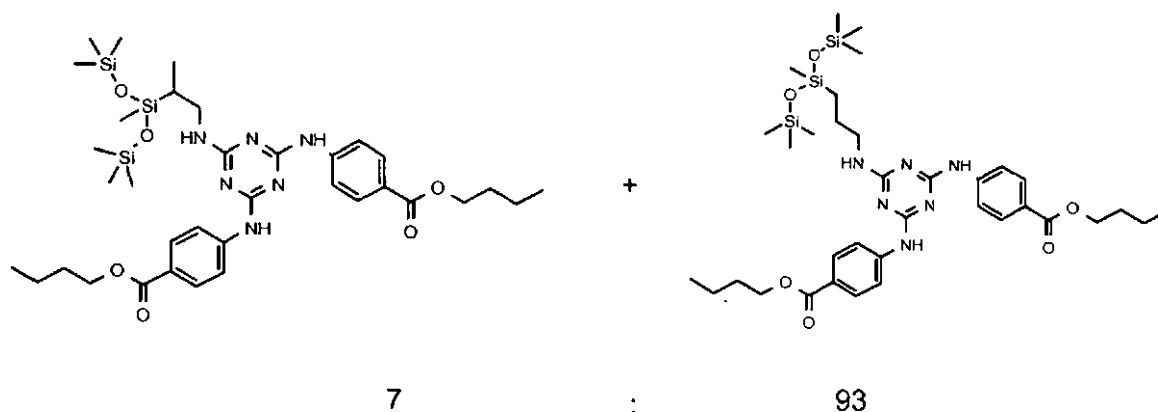


- 10 Al derivado del ejemplo 2 (10 g, 0,013 moles) solubilizado en 500 ml de mezcla etanol/isopropanol en la relación 80:20, se añaden 160 ml de ácido clorhídrico 0,1 N y 340 ml de la mezcla etanol/isopropanol en la relación 80:20. Se deja bajo agitación a temperatura del laboratorio durante 5 horas. Esta disolución se neutraliza con sosa al 0,4% hasta un pH de 7. Se añade 1 litro de agua y se liofiliza la disolución. Los lotes liofilizados son reunidos para dar 6,5 g de un polvo beige claro que contiene en porcentajes relativos por HPLC aproximadamente 28% del derivado del ejemplo 10a y aproximadamente 10% del derivado del ejemplo 10b. Este polvo se ha fraccionado mediante cromatografía de repartición centrífuga (con sistemas bifásicos compuestos de heptano, de acetato de etilo, de metanol y de agua en diferentes proporciones) para dar 0,58 g del derivado del ejemplo 10a en forma de polvo blanco:

UV (etanol): λ_{max} = 312 nm, E1% = 1228.

- 20 y 0,42 g del derivado del ejemplo 10b en forma de un polvo blanco.

EJEMPLO 11: Preparación de la mezcla 7:93 del 4-[[4-[[4-(butoxicarbonil)fenil]amino]-6-[[2-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[[trimetilsilil]oxi]disiloxanil]propil]amino]-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzoato de butilo y de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de etilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[[trimetilsilil]oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:



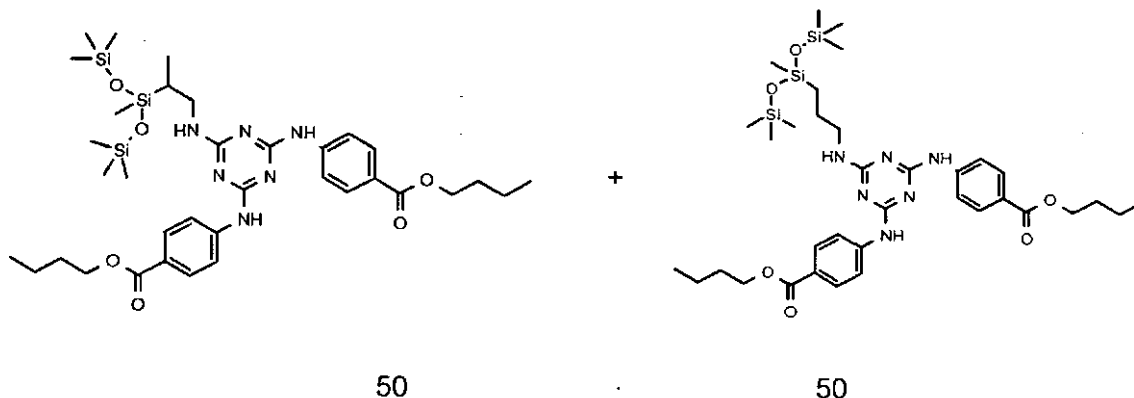
- 25 A una disolución de cloruro de cianurilo (19,8 g, 0,11 moles) y de lutidina (11,5 g, 0,11 moles) en 100 ml de acetato de etilo, se añaden gota a gota a 0°C en 30 minutos una mezcla 7/93 de 2-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[[trimetilsilil]oxi]disiloxanil]propan-1-amina y de 3-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[[trimetilsilil]oxi]disiloxanil]propan-1-amina (30 g, 0,11 moles). Se deja bajo agitación a 0°C durante 30 minutos, después a 10°C durante 30 minutos y finalmente a 20°C durante 30 minutos. Se añade después piridina (17,4 g, 0,22 moles) y el para-aminobenzoato de n-butilo (41,4 g, 0,22 moles), y se calienta la mezcla a 70°C durante 3 horas. Después del enfriamiento de la mezcla de reacción, se lava 2 veces con 100 ml de una disolución saturada de cloruro de sodio. Esta fase orgánica se pasa sobre lecho de sílice y se aclara la torta con 80 ml de acetato de etilo. Esta fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y se

evaporan los disolventes. El residuo obtenido se cristaliza en heptano. Se obtienen así 50,2 g de un sólido amarillo pálido. Este sólido se recristaliza en una mezcla de heptano/EtOAc 98:2 para obtener 49 g (rendimiento: 60%) de la mezcla 7:93 de los 2 isómeros del ejemplo 11 en forma de un polvo blanco:

P.f.: 165-167°C.

5 UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 1040.

EJEMPLO 12: Preparación de la mezcla 50:50 del 4-([4-([4-(butoxicarbonil)fenil]amino)-6-[(2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-1,3,5-triazin-2-il)amino]benzoato de butilo y de la 2,4-bis(4'-diilaminobenzoato de etilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:



10 Primera etapa: preparación de la mezcla 50:50 de la 4,6-dicloro-N-(2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)-1,3,5-triazin-2-amina y de la 4,6-dicloro-N-(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)-1,3,5-triazin-2-amina:

15 A una disolución de cloruro de cianurilo (32,5 g, 0,176 moles) en 180 ml de acetona, se añaden gota a gota a 0°C una mezcla 15/85 de 2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propan-1-amina y de 3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propan-1-amina (49,3 g, 0,176 moles) y una disolución de bicarbonato de sodio (14,8 g, 0,176 moles) en 210 ml de agua de tal manera que el pH se sitúe entre 4 y 5,8. Al final de la introducción, el pH es de 5,3. La agitación se mantiene después durante 1 hora y 30 minutos a 10°C, y después se deja a la temperatura del laboratorio. El precipitado formado se filtra, se lava con agua, se centrifuga y se seca. Se obtienen 72,4 g (rendimiento: 96%) de los derivados isoméricos esperados en la relación 15/85 en forma de un polvo blanco (p.f.: 59°C).

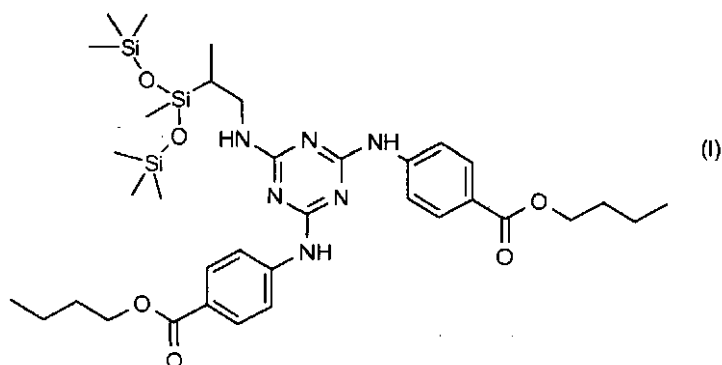
Se realizó un fraccionamiento de 20 g de la mezcla anterior sobre 2 columnas cromatográficas de sílice sucesivas (eluyente: heptano/EtOAc 95:5). Se obtuvo 3,54 g de la mezcla isomérica 50:50 y se utilizó tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 12:

25 La mezcla del producto anterior (3 g, 0,007 moles) de para-aminobenzoato de n-butilo (2,7 g, 0,014 moles) y de bicarbonato de sodio (1,18 g, 0,014 moles) en suspensión en 30 ml de tolueno se calienta a 70°C durante 5 horas. Se enfría y se añade diclorometano. Después de 2 lavados con agua, la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y se evaporan los disolventes. El residuo obtenido se cristaliza en una mezcla de heptano/EtOAc 50:5. El precipitado se purifica después mediante columna cromatográfica de sílice (eluyente: CH₂Cl₂/EtOAc 95:5) para obtener 3,7 g (rendimiento: 71%) de la mezcla 50:50 de los 2 isómeros del ejemplo 12 en forma de un polvo blanco:

P.f.: 165-167°C, UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 1149.

EJEMPLO 13: Preparación del derivado de fórmula (Ia, III): R₁ = n-butilo, X = O, n = 0, B = CH₃, W = H, Z = CH₂, R₇ = CH₃, S = 1, r = 0:



Primera etapa: preparación de la 4,6-dicloro-N-(2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)-1,3,5-triazin-2-amina:

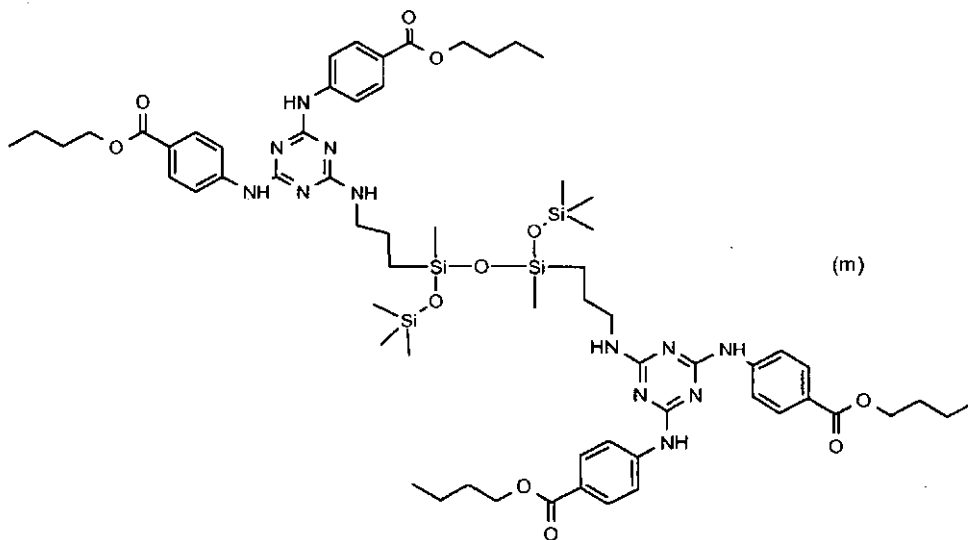
5 La mezcla isomérica 15:85 de la primera etapa de la síntesis del ejemplo 12 se fraccionó mediante cromatografía de repartición centrífuga (sistema bifásico: heptano/acetonitrilo/agua 50:49:1) para dar 2,0 g de 4,6-dicloro-N-(2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)-1,3,5-triazin-2-amina utilizada tal cual en la etapa siguiente.

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 13:

10 El producto anterior (2 g, 0,0047 moles) se solubiliza en 18 ml de tolueno. Se añade piridina (0,8 ml, 0,009 moles) y para-aminobenzoato de n-butilo (1,8 g, 0,009 moles). Se calienta a 70°C bajo agitación durante 3 horas. Se enfría, y se vierte la disolución sobre un lecho de sílice y se aclara la torta con 80 ml de tolueno. Después de la evaporación del disolvente, el sólido beige marrón obtenido se cristaliza en 30 ml de heptano. Se obtienen así 2,2 g (rendimiento de 63%) del derivado del ejemplo 13 en forma de un polvo beige claro.

P.f.: 149-151°C, UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 955.

15 EJEMPLO 14: Preparación del derivado de fórmula (Ia, III): R₁ = n-butilo, X = O, n = 0, B = CH₃, W = H, Z = CH₂, R₇ = CH₃, s = 2, r = 0:



20 Al derivado del ejemplo 2 (1 g, 0,0013 moles) solubilizado en 50 ml de mezcla etanol/isopropanol en la relación 80:20, se añaden 25 ml de ácido clorhídrico 1N. Se deja bajo agitación a temperatura del laboratorio durante 4 horas. Esta disolución se neutraliza con sosa a 35% hasta un pH de 7. Los disolventes son evaporados a vacío. Se obtienen 0,8 g de un polvo beige claro que contiene, en porcentaje relativo por HPLC, aproximadamente 37% del derivado del ejemplo 14. Este polvo se fraccionó mediante cromatografía de repartición centrífuga (con sistema bifásico compuestos de heptano, acetato de etilo, metanol y agua) para dar 0,18 g del derivado del ejemplo 14 en forma de un polvo blanco:

UV (etanol): λ_{\max} = 312 nm, E1% = 1109.

25 EJEMPLOS DE FORMULACIÓN 15 A 17

ES 2 382 358 T3

Nombre químico	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
Fase A			
Compuesto s-triazina del ejemplo 13	3		
Compuesto s-triazina del ejemplo 2		3	
Compuesto s-triazina del ejemplo 3			5
Butilmetoxidibenzoilmetano (PARSOL 1789)	2	2	2
2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina (UVINUL T150)	3	2	3
Alquil C12-15-benzoate	15	15	15
Alcohol cetílico	0,5	0,5	0,5
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5
Mezcla mono-estearato de glicerilo/estearato de PEG (100 OE)	1	1	1
Mezcla de cetilestearilglucosido y de alcoholes cetílico, estearílico	2	2	2
Dimeticona	0,50	0,50	0,50
Trietanolamina	0,45	0,45	0,45
Conservante	1	1	1
Dióxido de titanio		5	
Fase B			
Glicerol	5	5	5
Complejante	0,1	0,1	0,1
Fosfato de monocetilo	1	1	1
Agua	csp 100G	csp 100G	csp 100G
Fase C			
Goma de xantana	0,2	0,2	0,2
Copolímero ácido acrílico/metacrilato de estearilo	0,2	0,2	0,2
Iso-Hexadecano	1	1	1
Ciclopentasiloxano		1	
Fase D			
Trietanolamina	csp pH	csp pH	csp pH

Modo de realización

Se calienta la fase grasa (A) a 70°C. Se calienta la fase acuosa (B) en el vaso de precipitados final. Se prepara la fase (C): dispersión de los polvos en el aceite. Bajo agitación Rotor Stator, se emulsiona la fase grasa de la fase acuosa. Se introduce la fase (C) bajo agitación más rápida y después se deja bajo agitación lenta hasta volver a temperatura ambiente. Se neutraliza (D) y después se acondiciona.

5

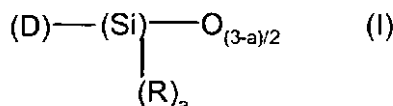
REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende, al menos en un soporte fisiológicamente aceptable, un sistema filtrante, caracterizada porque comprende:

(a) al menos un filtro UV del tipo derivado del dibenzoilmetano, y

5 (b) al menos un filtro UV de tipo 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de un derivado del dibenzoilmetano, y

(c) al menos un compuesto s-triazina siliciada sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I) siguiente, o una de sus formas tautoméricas:

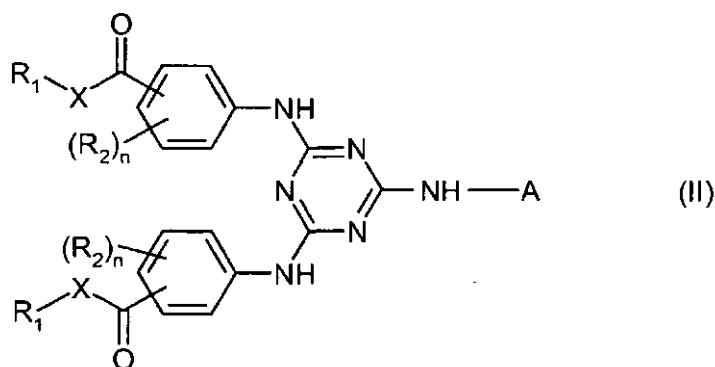


en la que

10 - R, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C₁-C₃₀, lineal o ramificado, y eventualmente halogenado o insaturado, un radical arilo de C₆-C₁₂, un radical alcoxi de C₁-C₁₀ o el grupo trimetilsililoxi;

- a = 0 a 3;

- el grupo D designa un compuesto s-triazina de fórmula (II) siguiente:



15 en la que

- X representa -O- o -NR₃-, con R₃ que representa el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅,

- R₁ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado y eventualmente insaturado, y que puede tener un átomo de silicio, un grupo cicloalquilo de C₅-C₂₀, eventualmente sustituido con 1 a 3 radicales alquilos de C₁-C₄, lineales o ramificados, el grupo -(CH₂CHR₄-O)_mR₅ o el grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₆,

20 - R₄ representa hidrógeno o metilo; pudiendo estar el grupo (C=O)XR₁ en la posición orto, meta o para del grupo amino,

- R₅ representa el hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₈,

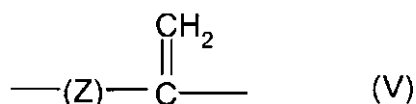
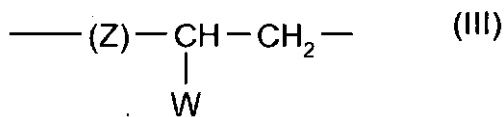
- R₆ representa el hidrógeno o un grupo alquilo de C₄-C₈,

- m es un número entero comprendido entre 2 y 20,

25 - n = 0 a 2,

- R₂, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, un radical alcoxi de C₁-C₈, pudiendo formar juntos dos R₂ adyacentes de un mismo núcleo aromático un grupo alquiliden-dioxi en el que el grupo alquilideno contiene 1 ó 2 átomos de carbono.

30 - A es un radical divalente seleccionado de entre metileno, -[CH(Si(CH₃)₃)-], etileno o un grupo que responde a una de las fórmulas (III), (IV) ó (V) siguientes:

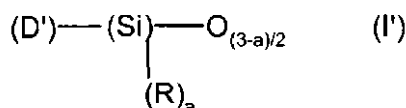


en las que:

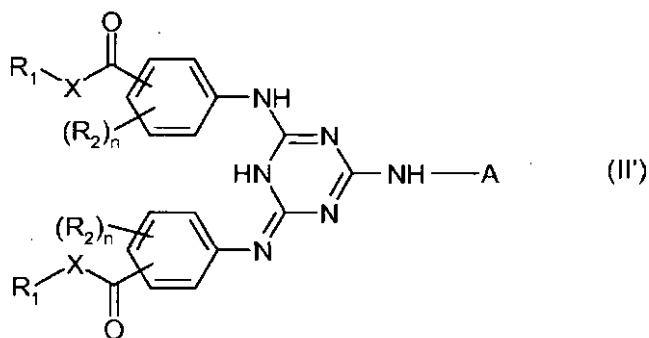
- Z es un diradical alquileo de C₁-C₁₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado, eventualmente sustituido con un radical hidroxilo o unos oxígenos y que puede eventualmente contener un grupo amino,

5 - W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, saturado o insaturado,

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de fórmula (I) está en forma tautomérica de fórmula (I') siguiente:



10 en la que el grupo D' designa un compuesto s-triazina de fórmula (II') siguiente:



3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de fórmula (I) comprende además unas unidades de fórmula (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2}, en las que:

R tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

15 b = 1, 2 ó 3.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que los compuestos de fórmula (I) se seleccionan entre aquellos para los cuales al menos una, y preferiblemente el conjunto, de las características siguientes se cumplen:

R es metilo,

a = 1 ó 2,

20 X es O,

R₁ es un radical de C₄-C₅,

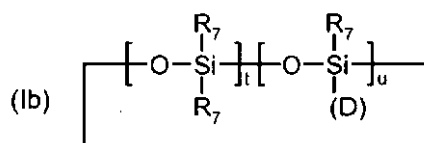
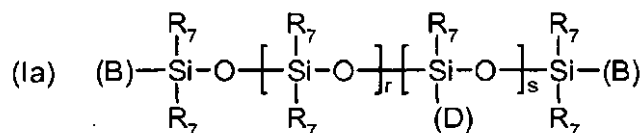
n = 0,

el grupo (C=O)XR₁ está en la posición para con respecto al grupo amino,

z = -CH₂-.

W = H.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los compuestos de fórmula (I) se seleccionan entre los que responden a una de las fórmulas (Ia), (Ib) o (Ic) siguientes:



5

en las que:

- (D) responde a la fórmula (II) tal como se ha definido en las reivindicaciones anteriores,

- R₇, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C₁-C₂₀, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililoxi o el radical hidroxilo,

10 - R₈, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo y alqueno, lineales o ramificados de C₁-C₂₀, los radicales hidroxilo o fenilo,

- (B), idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R₇ y el radical (D),

- r es un número entero comprendido entre 0 y 200 inclusive,

- s es un número entero comprendido entre 0 y 50 y si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),

15 - u es un número entero comprendido entre 1 y 10,

- t es un número entero comprendido entre 0 y 10, entendiéndose que t + u es igual o mayor que 3, así como sus formas tautoméricas.

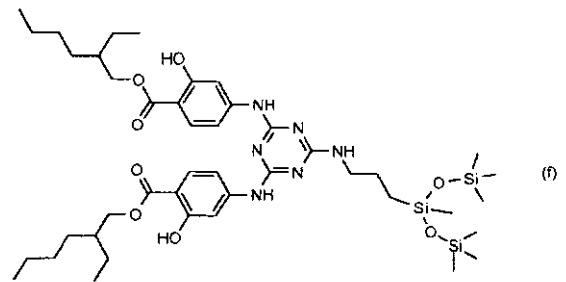
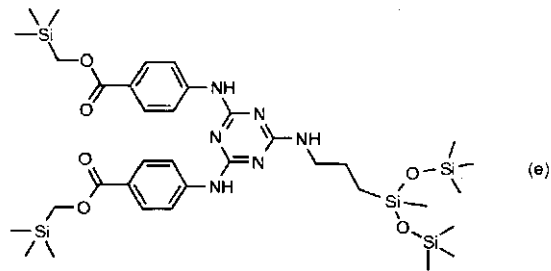
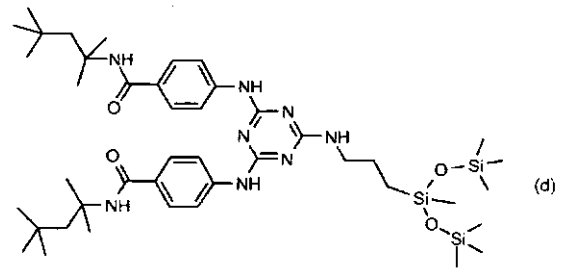
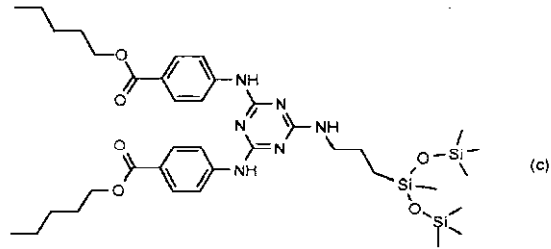
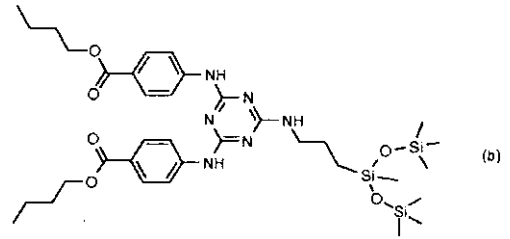
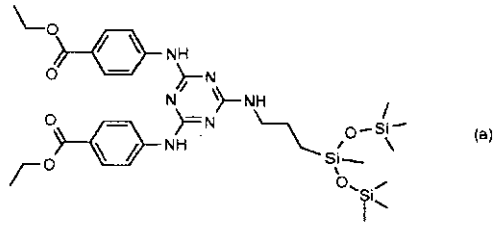
6. Composición según la reivindicación 5, en la que los compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) son unos oligómeros o polímeros estadísticos que presentan al menos una, y más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

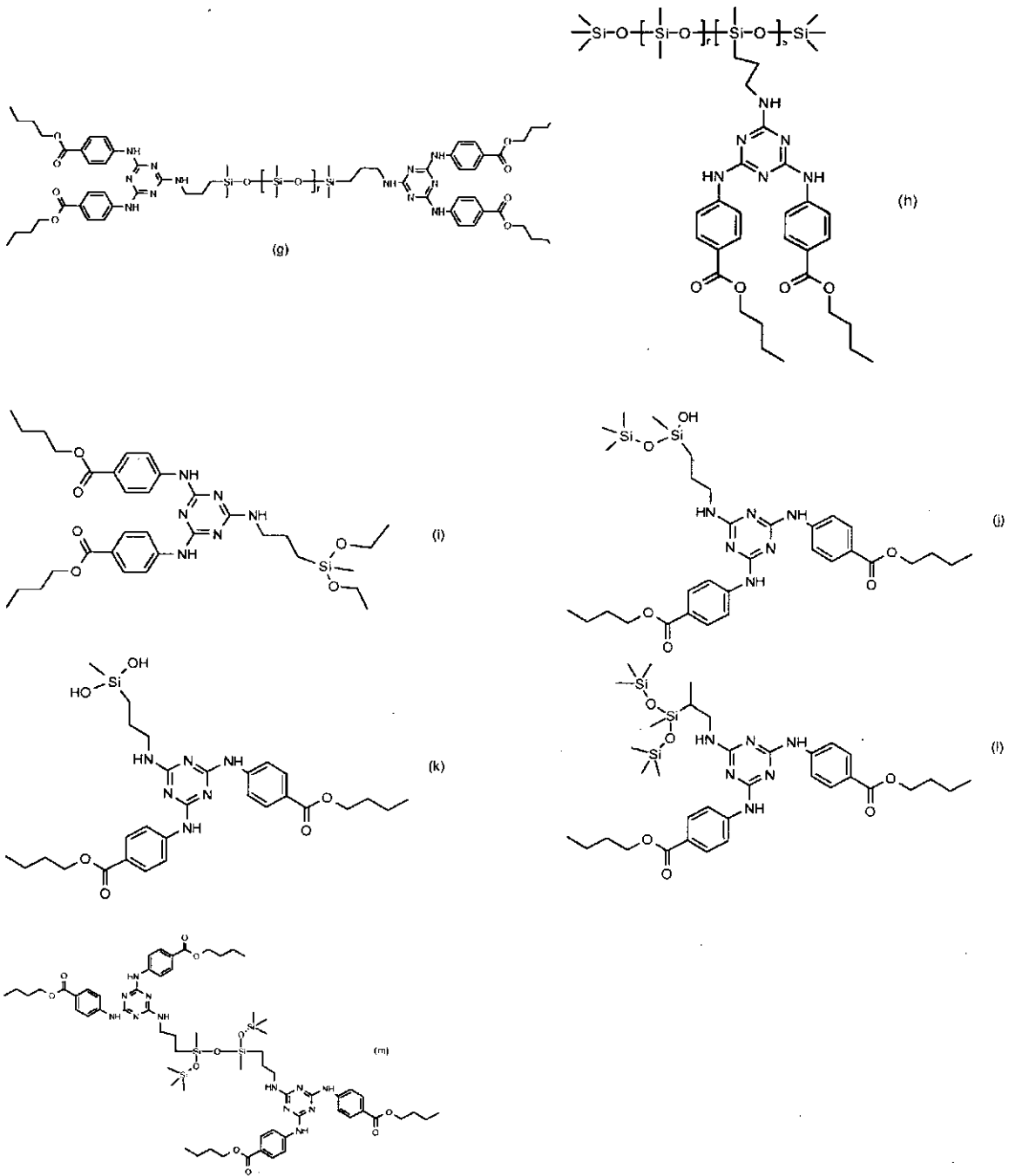
20

- R₇ es el radical metilo o el radical hidroxilo,

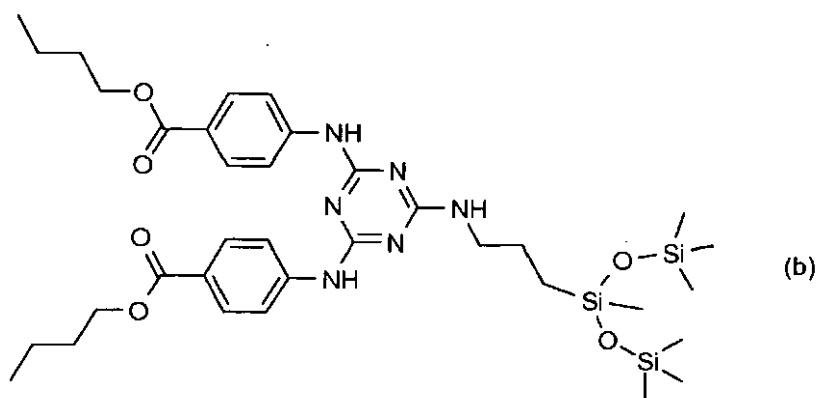
- B es preferiblemente metilo.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que el compuesto de fórmula (I) se selecciona de entre los compuestos de fórmula (a) a (m) siguientes, así como sus formas tautoméricas:





8. Composición según la reivindicación 7, en la que el compuesto de fórmula (l) es el compuesto 2,4-bis(4'-di-ilaminobenzoato de *n*-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxani]propil-3-ilamino]-s-triazina de estructura (b):



9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los compuestos s-triazina de fórmula (I) están presentes cantidades comprendidas entre 0,01 y 20% en peso y más preferiblemente entre 0,1 y 10% y aún más preferiblemente entre 0,1 y 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

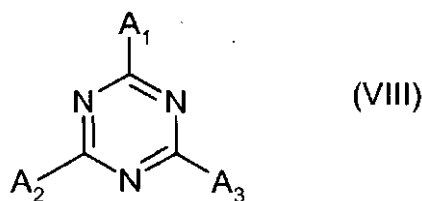
5 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el derivado de dibenzoilmetano se selecciona entre:

- el 2-metildibenzoilmetano,
- el 4-metildibenzoilmetano,
- el 4-isopropildibenzoilmetano,
- 10 - el 4-terc-butildibenzoilmetano,
- el 2,4-dimetildibenzoilmetano,
- el 2,5-dimetildibenzoilmetano,
- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,
- el 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano,
- 15 - el 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2-metil-5-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2,6-dimetil-4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

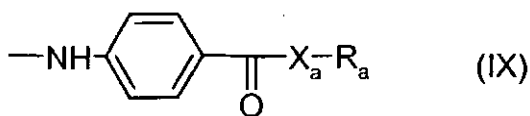
20 11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque el derivado de dibenzoilmetano es el 4-(terc-butil)-4'-metoxidibenzoilmetano.

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el derivado de dibenzoilmetano está presente en cantidades que oscilan de 0,01 a 20% en peso y más preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, y aún más particularmente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

25 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los filtros UV de tipo 1,3,5-triazina lipofílicos no siliciados se seleccionan entre los derivados de 1,3,5-triazina de fórmula (VIII) siguiente:



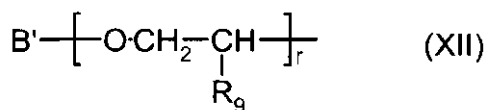
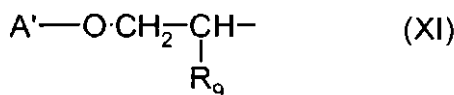
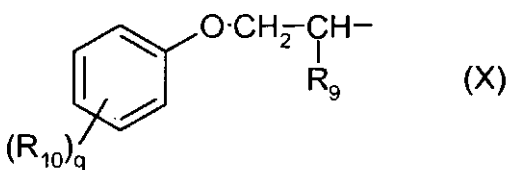
en la que los radicales A₁, A₂ y A₃, idénticos o diferentes, se selecciona entre los grupos de fórmulas (IX):



en la que:

- X_a, idénticos o diferentes, representan el oxígeno o el radical -NH-;

5 - R_a, idénticos o diferentes, se seleccionan entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₈; un radical cicloalquilo de C₅-C₁₂ eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄; un radical polioxietileno que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y cuyo grupo OH terminal está metilado; un radical de fórmulas (X), (XI) o (XII) siguientes:



10 en las que:

- R₉ es el hidrógeno o un radical metilo;

- R₁₀ es un radical alquilo de C₁-C₉;

- q es un número entero comprendido entre 0 y 3;

- r es un número entero comprendido entre 1 y 10;

15 - A' es un radical alquilo de C₄-C₈ o un radical cicloalquilo de C₅-C₈;

- B' se selecciona entre: un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₈; un radical cicloalquilo de C₅-C₈; un radical arilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄.

20 14. Composición según la reivindicación 13, en la que los derivados de 1,3,5-triazina que responden a la fórmula (VIII), se seleccionan entre aquellos para los cuales A₁, A₂ y A₃ son de fórmula (IX) y presentan las características siguientes:

- uno de los radicales X_a-R_a representa el radical -NH-R_a, con R_a seleccionado entre: un radical cicloalquilo de C₅-C₁₂ eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C₁-C₄, y R₁₀ es el radical metilo;

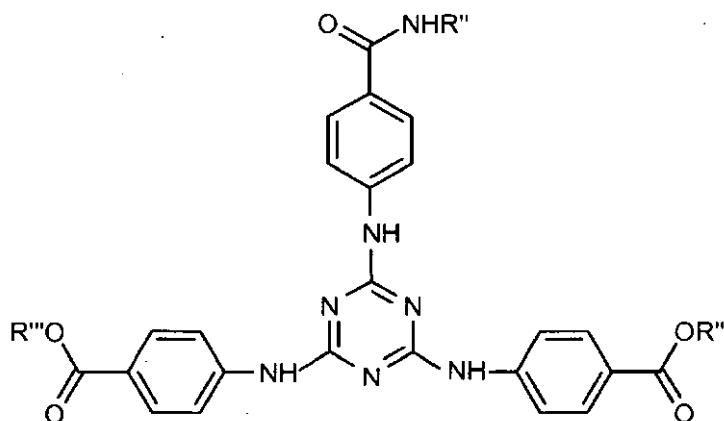
25 - los 2 otros X_a-R_a representan el radical -O-R_a, con R_a, idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₈; un radical cicloalquilo de C₅-C₁₂ eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C₁-C₄, y R₁₀ es el radical metilo.

30 15. Composición según la reivindicación 13, en la que los derivados de 1,3,5-triazina que responden a la fórmula (VIII), se selecciona entre aquellos para los cuales A₁, A₂ y A₃ son de fórmula (IX) y presentan las características siguientes:

- uno o dos de los radicales X_a-R_a representa el radical $-NH-R_a$, con R_a seleccionado entre: un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo;

5 - siendo el otro o los dos otros X_a-R_a el radical $-O-R_a$, con R_a , idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmula (X), (XI) o (XII) anterior en los que B' es un radical alquilo de C_1-C_4 , y R_{10} es el radical metilo.

10 16. Composición según la reivindicación 15, en la que el derivado de 1,3,5-triazina de fórmula (VIII) es la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina que responde a la fórmula siguiente:



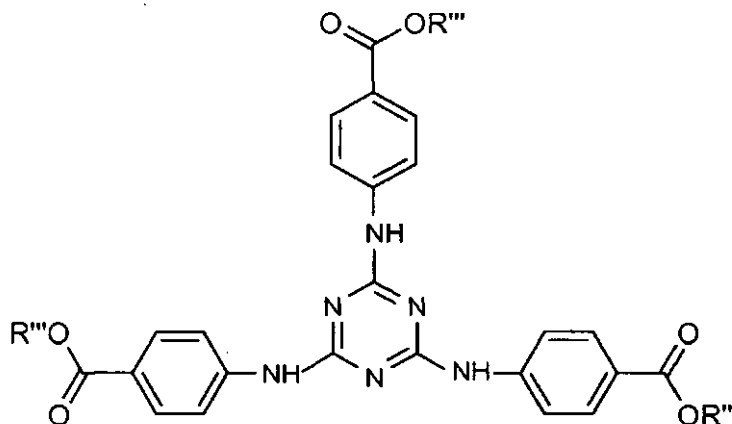
en la que R''' designa un radical etil-2-hexilo y R'' designa un radical terc-butilo.

15 17. Composición según la reivindicación 16, en la que los derivados de 1,3,5-triazina que responden a la fórmula (VIII) se selecciona entre aquellos para los cuales A_1 , A_2 y A_3 son de fórmula (IX) y presentan las características siguientes:

- X_a son idénticos y representan el oxígeno;

20 - R_a , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C_6-C_{12} o un radical polioxietilenado que comprende de 1 a 6 unidades de óxido de etileno y cuyo grupo OH terminal está metilado.

18. Composición según la reivindicación 14, en la que el derivado de 1,3,5-triazina de fórmula (VIII) es la 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina y que responde a la fórmula siguiente:



en la que R''' designa un radical 2-etilhexilo.

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que el o los compuestos 1,3,5-triazinas fotosensibles están presentes en cantidades que oscilan de 0,01 a 20% en peso y más preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, y aún más particularmente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 5 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene además otros agentes fotoprotectores orgánicos o inorgánicos activos en UV-A y/o UV-B.
- 10 21. Composición según la reivindicación 11, en la que los agentes fotoprotectores orgánicos complementarios se seleccionan entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de la benzofenona; los derivados de β,β -difetilacrilato; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; los derivados bis-benzoazolilo; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de benzoxazol; los polímeros filtros y siliconas filtros; los dímeros derivados de α -alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos, y sus mezclas.
22. Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque el o los filtros UV orgánicos se seleccionan entre los compuestos siguientes:
- Metoxicinamato de etilhexilo
- 15 Homosalato
- Salicilato de etilhexilo
- Octocrileno
- Ácido fenilbencimidazol sulfónico
- Fenil dibenzimidazol Tetra-sulfonato de disodio,
- 20 Ácido Tereftaliliden Dicanfor sulfónico
- Benzofenona-3,
- Benzofenona-4,
- Benzofenona-5,
- 4-Metilbencilideno alcanfor,
- 25 Polisilicona-15
- 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno
- y sus mezclas.
23. Composición según la reivindicación 20, caracterizada porque los agentes fotoprotectores inorgánicos complementarios son unos pigmentos de óxidos metálicos, tratados o no.
- 30 24. Composición según la reivindicación 23, caracterizada porque dichos pigmentos se seleccionan entre los óxidos de titanio, de zinc, de hierro, de zirconio, de cerio, y sus mezclas, tratados o no.
25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizada porque comprende además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificial de la piel.
- 35 26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizada porque comprende además al menos un adyuvante seleccionado entre los cuerpos grasos, los disolventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrofílicos o lipofílicos, los suavizantes, los humectantes, los opacificantes, los estabilizantes, los emolientes, las siliconas, los agentes anti-espuma, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfóteros, unos agentes activos, las cargas, los polímeros, los propulsores, los agentes alcalinizantes o acidificantes.
- 40 27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizada porque se presenta en forma de una emulsión de aceite en agua o de agua en aceite.
28. Utilización de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo.
- 45 29. Utilización de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, para la fabricación de productos de cuidado de la piel, de los labios, de las uñas, de los cabellos y/o del cuero cabelludo.

30. Utilización de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, para la fabricación de productos de maquillaje.

5 31. Procedimiento para mejorar la estabilidad a las radiaciones UV de un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de un derivado de dibenzoilmetano tales como se han definido en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque consiste en añadir a dicha asociación al menos un compuesto s-triazina siliciada sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I) o una de sus formas tautoméricas, tal como se ha definido en las reivindicaciones anteriores.

10 32. Utilización de al menos un compuesto s-triazina siliciada sustituida por dos grupos aminobenzoatos o aminobenzamidas de fórmula (I) o una de sus formas tautoméricas, tales como se ha definido en las reivindicaciones anteriores, en una composición que comprende al menos un derivado de dibenzoilmetano y al menos un derivado de 1,3,5-triazina fotosensible en presencia de este, tales como se han definido en las reivindicaciones anteriores, con el objetivo de mejorar la fotoestabilidad de dicho derivado de 1,3,5-triazina.