

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 395**

51 Int. Cl.:

A61K 8/19 (2006.01) **C07D 251/70** (2006.01)
A61K 8/58 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)
A61K 8/72 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2004 E 04291239 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1484051**

54 Título: **Utilización de al menos un agente que filtra la luz azul para inhibir la degradación de los carotenoides endógenos de la piel; nuevos agentes que filtran la luz azul; composiciones cosméticas.**

30 Prioridad:

05.06.2003 FR 0306800

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.12.2013

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**CANAU, DIDIER;
DURANTON, ALBERT;
PRUCHE, FRANCIS y
RICHARD, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 436 395 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

Utilización de al menos un agente que filtra la luz azul para inhibir la degradación de los carotenoides endógenos de la piel; nuevos agentes que filtran la luz azul; composiciones cosméticas.

5 La invención se refiere a un procedimiento cosmético para preservar la tez natural y la protección antioxidante natural de la piel aportadas por los carotenoides endógenos presentes en la piel, que consiste en aplicar sobre la superficie de la piel una composición que comprende al menos un agente que filtra las radiaciones luminosas de longitud de onda que van de 370 a 500 nm particular que se definirá a continuación, en una composición aplicada sobre la superficie de la piel.

10 La invención se refiere asimismo a nuevos compuestos amino aril vinil-s-triazina así como a su utilización en cosmética como agente que filtra la luz azul.

La invención se refiere a las composiciones cosméticas o dermatológicas que contienen estos compuestos amino aril vinil-s-triazina.

La piel está sometida a las agresiones de la radiación solar que tiene como consecuencia aumentar las agresiones oxidativas como:

15 - la depleción de las capacidades antioxidantes de la piel, peroxidación lipídica y alteración de la función de barrera (Thiele JJ Skin Pharmacol Appl Skin Physiol 2001;14 Supl. 1:87-91)

- la oxidación de las proteínas ("Photoaging is associated with protein oxidation in human skin in vivo." Sander CS, Chang H, Salzman S, Muller CS, Ekanayake-Mudiyanselage S, Elsner P, Thiele JJ J Invest Dermatol abril de 2002; 118(4):618-25, y provocar una alteración de la tez de la piel.

20 Existe una protección fisiológica natural de la piel contra estas agresiones gracias a los carotenoides endógenos presentes en las capas vivas de la piel. Estos carotenoides de origen alimenticio son también un factor importante en la percepción del color de la piel en particular por su contribución a la tez (componente rojo/amarillo) (Alaluf S, Heinrich U, Stahl W, Tronnier H, Wiseman S. "Dietary carotenoids contribute to normal human skin color and UV photosensitivity." J Nutr. marzo de 2002; 132(3):399-403).

25 Se concibe la importancia cosmética de proteger este capital de carotenoides endógenos presentes en la piel para preservar la tez natural de la piel.

Existe la necesidad de encontrar un medio para preservar la tez natural y la protección natural antioxidante de la piel aportadas por los carotenoides endógenos presentes en la piel.

30 Se conocen a partir de la solicitud EP 933 376 unos compuestos 2,4,6-trianilo-s-triazinas injertados por unas cadenas siliconadas utilizadas como filtros UVB que tienen una buena solubilidad en los disolventes utilizados habitualmente en los productos solares. Se conocen asimismo a partir de la patente US 6.509.008 unas composiciones solares que asocian unos filtros UV del tipo 1,3,5-triazina asociados a un éster de N-acilaminoácido en particular el isopropil lauroil sarcosinato (ELDEW SL 205 de Ajinomoto) con el objetivo de aumentar el factor de protección solar. Se conocen a partir de la patente US 5.236.698 unos derivados s-triazina que tienen unos sustituyentes benzalmalonatos que pueden tener unas propiedades absorbentes de los rayos UVA y/o UV-B, que tienen una buena solubilidad en los aceites, una buena estabilidad química y fotoquímica y que tienen un efecto fotoestabilizante frente a los filtros UVA de tipo dibenzoilmetano. En la solicitud WO 02/053119 se describen unas formulaciones solares a base de triazinas asimétricas sustituidas que contienen además un éster de sacarosa con el objetivo de mejorar la protección solar, obtener un efecto no pegajoso, un efecto no graso y resistentes a la arena.

40 Se conocen a partir de la solicitud EP 521 651 unas composiciones solares a base de filtros de tipo 1,3-dicetonas sustituidas que comprenden un sistema conservante constituido por un ácido orgánico seleccionado entre el ácido sórbico, el ácido benzoico, el ácido salicílico, el ácido propiónico, el ácido dehidroacético, el ácido p-hidroxibenzoico, y sus sales alcalinas o sus ésteres así como sus mezclas.

45 Se conocen a partir del artículo del Dr Carlo GHISLABERTI extraído de la revista Parfums Cosmétiques Actualités N°164 abril/mayo de 2002 páginas 102-104, unos biopolímeros fitomelaninas obtenidos mediante un procedimiento enzimático y químico a partir de polifenoles vegetales. Se utilizan como atrapadores de radicales libres y de metales, como absorbentes de UV, limitan los efectos oxidativos y estimulan la melanogénesis.

50 El artículo de F. Bonina *et al* "In vitro antioxidant activity and in vivo photoprotective effect of a red orange extract" extraído de la revista International Journal of Cosmetic Science 20, 331-342 (1998) describe las propiedades antioxidantes y fotoprotectora contra las radiaciones UV de un colorante rojo extraído de naranja.

Se conocen a partir de la solicitud JP 63-096120 unas composiciones solares de amplio espectro (UVA y UVB) constituidas por derivados de chalcona, por derivados de flavona, por derivados de coumarina.

- 5 Se conocen a partir de la solicitud FR 2 816 839 unas composiciones administrables por vía oral para proteger la piel contra la radiación UV, para proteger la piel contra los mecanismos de envejecimiento celular y que tienen paralelamente una actividad inmunoestimulante. Estas composiciones están constituidas esencialmente por un β -caroteno, por al menos un flavonoide, en particular una catequina, y al menos una vitamina (vitaminas E y/o C y/o B5).
- El documento US 6.110.478 describe unas composiciones aplicadas por vía tópica u oral que tienen una actividad bronceadora y fotoprotectora que comprenden un carotenoide que tiene una actividad pro-vitamina A seleccionada entre el β -caroteno, el α -caroteno o sus mezclas en asociación con el licopeno y eventualmente además un carotenoide seleccionado entre la zeaxantina, la criptoxantina, la luteína o sus mezclas.
- 10 El documento US 3.272.713 describe unas composiciones solares destinadas a proteger la piel contra los efectos de las radiaciones actínicas de longitudes de onda que van de 268,5 a 290 nm constituidas por la asociación de una quinona tal como la juglona, la menadiona, la alheña y un compuesto carbonilado seleccionado entre la dihidroxiacetona, el 5-(hidroximetil)-2-furaldehído, el aldehído pirúvico, el gliceraldehído, el aloxano y la monohidroxiacetona o sus mezclas.
- 15 El documento US 3.062.721 describe una composición cosmética a base de semillas de lecitina, de semillas de borax, de semillas de alfalfa, de semillas de papaína, de semillas de aloe, de semillas de sarsaparilla, de mentol, de alcohol y de hexacloropeno. Ésta se utiliza en particular como loción para después del Sol para tratar las quemaduras debidas al Sol.
- 20 El documento US 3.846.556 describe unas formulaciones cosméticas en forma de emulsión agua en aceite, que comprenden un sistema emulsionante constituido por una mezcla que comprende (a) un lanolato de calcio, magnesio, aluminio, zinc, litio, y (b) lanolina y/o lanolina hidrogenada. Estas formulaciones pueden ser unos productos de maquillaje a base de pigmentos (óxido de hierro, óxido de titanio) y de colorante (D&C Red 8).
- Se sabe que en el documento US 6.284.224, la tartrazina o la eritrosina B pueden ser utilizadas en una solución de acetona para tratar tumores en el tejido epidérmico.
- 25 La solicitante, después de intensas labores de investigación, ha descubierto que las radiaciones luminosas de longitud de onda que van de 370 a 500 nm (que corresponde a la luz azul) tenían tendencia a disminuir sustancialmente el capital endógeno de los carotenoides de la piel. Este problema técnico no se había planteado jamás hasta ahora. A consecuencia de este descubrimiento, la solicitante ha descubierto por lo tanto de manera sorprendente e inesperada un medio para conservar el capital endógeno de los carotenoides de la piel mediante la aplicación sobre la superficie de la piel de un agente que filtra las radiaciones luminosas de longitud de onda que va de 370 a 500 nm particular, que se definirá más adelante. Lo cual permite obtener al mismo tiempo una buena protección de la tez natural de la piel así como una buena protección natural antioxidante de la piel.
- 30 La solicitante ha descubierto también nuevos compuestos amino aril vinil-s-triazina de fórmula que se definirá en detalle más adelante en la descripción, que tiene propiedades de absorción de las radiaciones luminosas de longitud de onda que va de 370 a 500 nm.
- 35 El objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento cosmético para preservar la tez natural y la protección antioxidante natural de la piel aportadas por los carotenoides endógenos presentes en la piel, que consiste en aplicar sobre la superficie de la piel una composición que comprende al menos un agente que filtra las radiaciones luminosas de longitud de onda que va de 370 a 500 nm particular, que se definirá más adelante.
- 40 Otro objeto de la invención consiste en nuevos compuestos amino aril vinil-s-triazina de fórmula general (III) que se definirá en detalle más adelante en la descripción.
- La invención se refiere también a las composiciones cosméticas o dermatológicas que contienen, en un medio fisiológicamente aceptable, estos compuestos amino aril vinil-s-triazina de fórmula general (III).
- 45 Se entiende por "agente que filtra las radiaciones luminosas de longitud de onda 370 a 500 nm", cualquier compuesto o mezclas de compuestos orgánicos o minerales, sintéticos o naturales, capaces de filtrar las radiaciones luminosas de 370 a 500 nm y que tienen una buena compatibilidad para la piel. Su espectro de absorción en dicho campo presentará preferiblemente un máximo de absorción que se encuentra entre 380 y 450 nm. Dichos compuestos pueden ser una simple molécula o un polímero. La filtración de la luz puede resultar de un fenómeno de absorción, de reflexión y/o de difusión.
- 50 Los agentes que filtran las radiaciones luminosas que van de 370 a 500 nm, que se pueden utilizar según la invención se seleccionan entre:
- (i) los carbohidratos;
 - (ii) los pigmentos minerales amarillos o amarillos naranjas;

- (iii) los compuestos azoicos o quinónicos;
- (iv) los colorantes derivados nitrados bencénicos;
- (v) los compuestos derivados de aril vinilen cetona;
- (vi) los compuestos amino aril vinil-s-triazina y sus mezclas.

5 I Los carbohidratos

Entre los carbohidratos que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar los productos coloreados amarillos procedentes del calentamiento o de la oxidación de mono o polisacáridos (glucosa, fructosa, sacarosa) tales como el caramelo.

II Los pigmentos minerales amarillos o naranjas

10 Entre los pigmentos minerales, se pueden citar en particular los del tipo óxido de hierro y más particularmente los nanopigmentos de tamaño de partícula elemental menor que 100 nm tales como

- el óxido de hierro amarillo transparente (agujas de 10 nm X 100 nm) vendido bajo el nombre de "Cappoxyt jaune 4214 X" por la compañía Capelle;

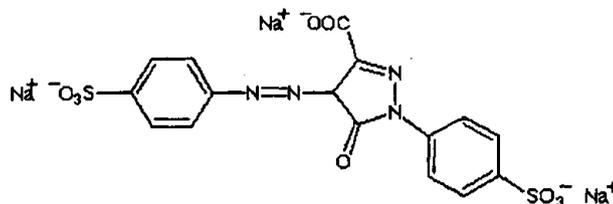
15 - el óxido de hierro amarillo revestido estearina (10 nm) vendido bajo el nombre de "oxyde de fer transparent" por BASF;

- el óxido de hierro amarillo micronizado vendido bajo el nombre de "TY-220" por la compañía MITSUBISHI.

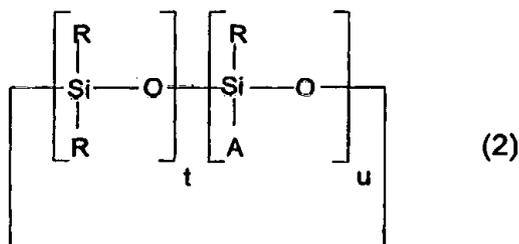
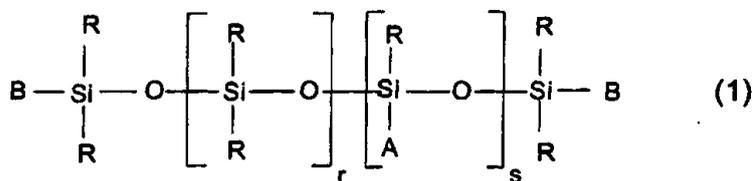
III Los colorantes de tipo azoico o de tipo quinónico

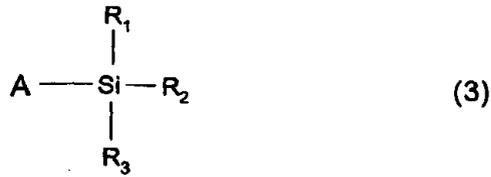
20 Entre los colorantes de tipo quinónico naturales o sintéticos que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar por ejemplo los de tipo naftoquinona amarillo o amarillo-naranja, y sus productos de oxidación tales como la juglona, la lawsona; los de tipo antraquinona y sus productos de oxidación amarillo o amarillo-naranja y que tienen una buena compatibilidad para la piel.

Entre los colorantes de tipo azoico que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar por ejemplo la tartrazina de estructura:



25 Una familia particular de colorantes de tipo azoico, y los de tipo quinónico que se pueden utilizar según la invención está constituida por los descritos en la solicitud de patente EP 0 839 815, fórmula (1) o (2) o (3):





en las que, para las fórmulas (1) y (2):

- R₁, R₂, R₃, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo de C₁-C₁₀, fenilo y trifluoro-3,3,3-propilo, siendo metilo al menos el 80% en número de los radicales R,

5 - B, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R anteriores y el radical A definido a continuación,

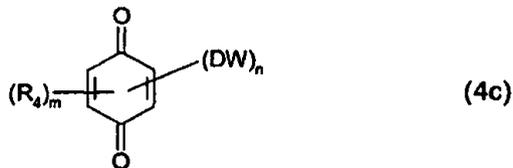
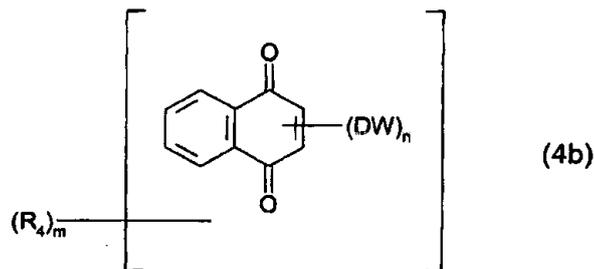
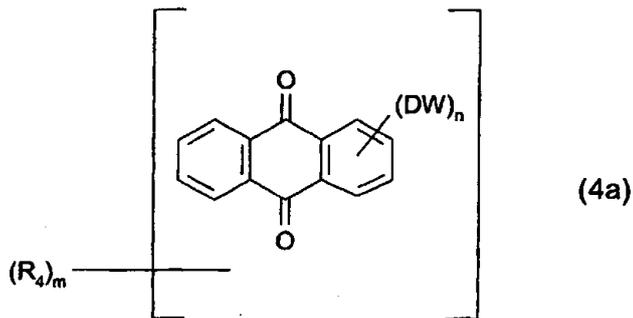
- r es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y s es un número entero comprendido entre 0 y 20 inclusive, con la condición de que si s es nulo entonces al menos uno de los dos símbolos B designa A,

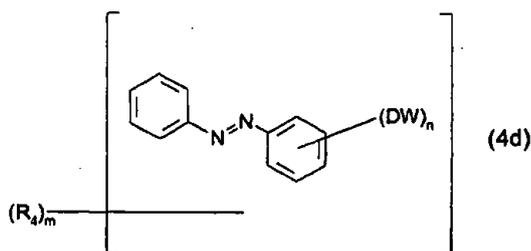
- u es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive, y

- t es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que t + u es igual o mayor que 3,

10 - R₁, R₂, R₃, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo y alqueno de C₁-C₈, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- los símbolos A designan, idénticos o diferentes, un radical de fórmulas (4a) (4b) (4c) o (4d) siguientes:





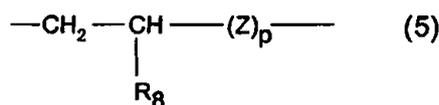
5 - R_4 , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo, lineal o ramificado de C_1-C_6 , un radical OH, alcoxi de C_1-C_4 , hidroxialquilo (C_1-C_4), COOH, CONH₂, CN, SO₃H, halógeno, NO₂, NR₅R₆ en el que R_5 y R_6 , idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_8 , o hidroxialquilo (C_1-C_4), o aminoalquilo (C_1-C_4), o forman juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 o 6 eslabones eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno o de azufre,

- m es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive,

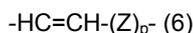
- n es un número entero igual a 1 o 2,

- D es un radical -SO₂NH-, -CONH-, -O-, o un radical -NR₇- en el que R_7 es H o CH₃,

10 - W es un radical divalente de fórmula (5):



o de fórmula (6):



en las que

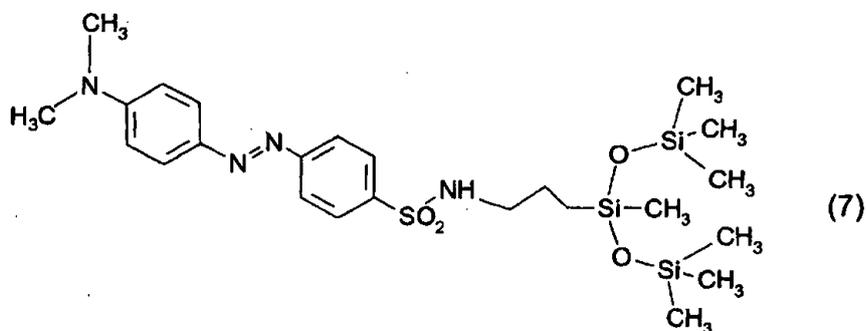
15 - R_8 designa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo de C_1-C_8 , lineal o ramificado, saturado o insaturado,

- Z es un radical alquileno de C_1-C_6 , lineal o ramificado, eventualmente sustituido por un radical OH o un radical alcoxi de C_2-C_8 lineal o ramificado, saturado o insaturado,

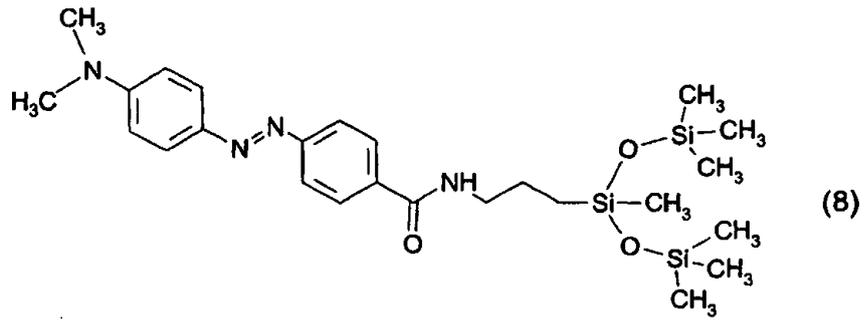
- p es un número entero igual a 0 o 1.

20 Según la invención, los compuestos de fórmula (1), (2) o (3) más particularmente preferidos son los siguientes:

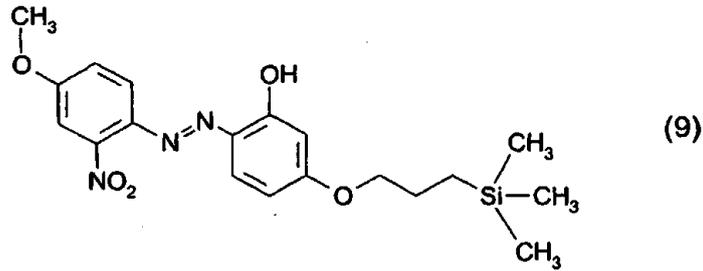
- 4-(4-dimetilaminofenilazo)-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil]-bencenosulfonamida [compuesto (7)]:



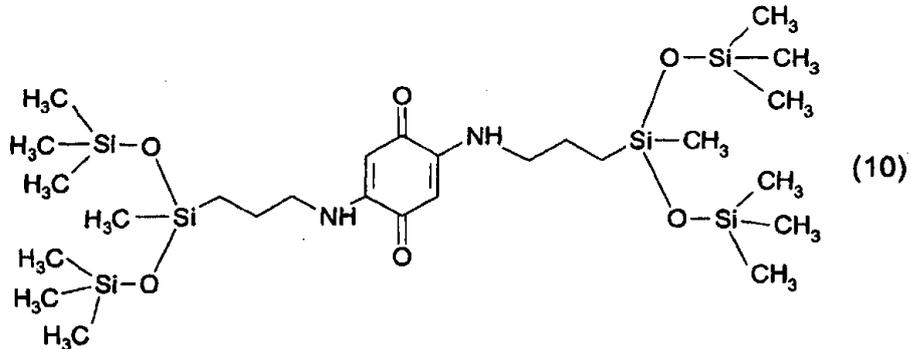
- 4-(4-dimetilaminofenilazo)-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil]-benzamida [compuesto (8)]:



- 2-(4-metoxi-2-nitrofenilazo)-5-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenol [compuesto (9)]:

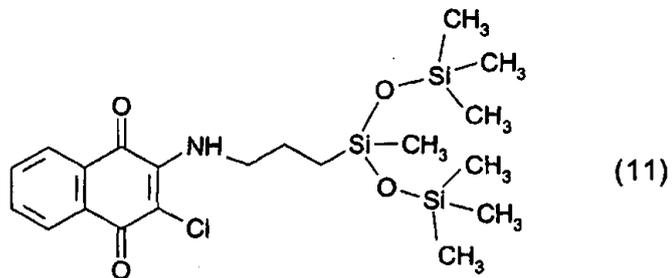


- 2,5-bis-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propilamino]-benzoquinona [compuesto (10)]:

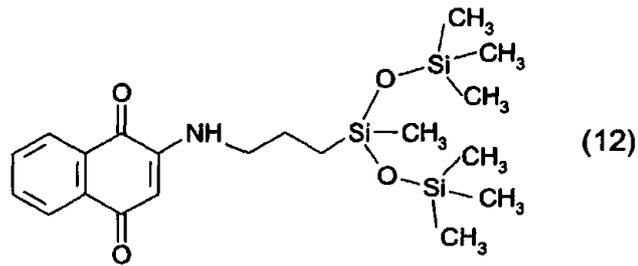


5

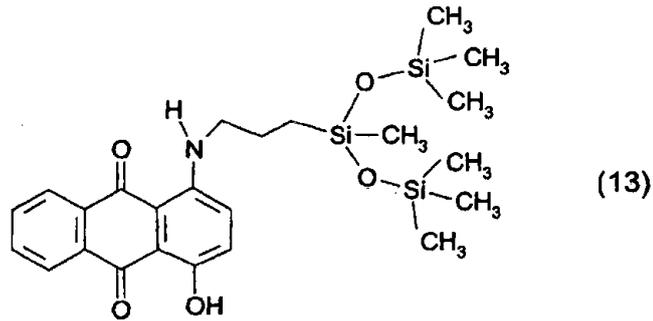
- 2-cloro-3-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-[1,4]-naftoquinona [compuesto (11)]:



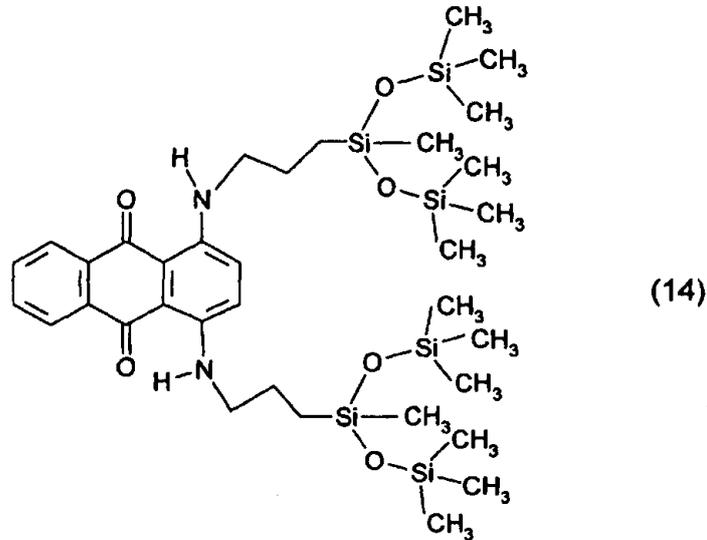
- 2-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propilamino]-[1,4]-naftoquinona [compuesto (12)]:



- 1-hidroxi-4-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-antraquinona [compuesto (13)]:



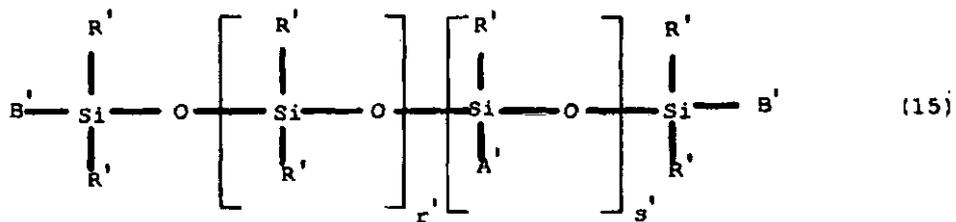
- 1,4-di-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-antraquinona [compuesto (14)]:



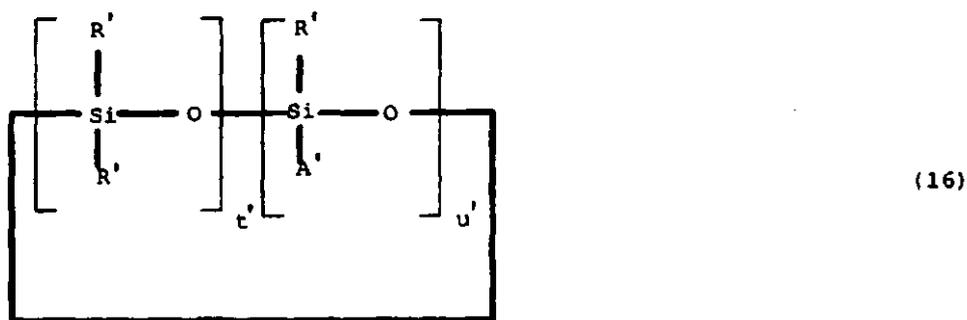
5

IV los colorantes nitrados bencénicos

Entre los colorantes directos nitrados bencénicos que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar los descritos en la solicitud de patente WO 97 34904 de fórmula (15) o (16):

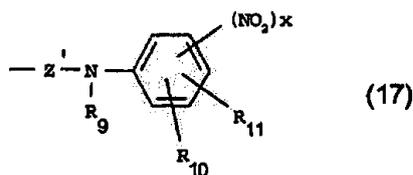


10 o

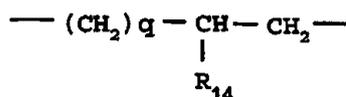


en las que:

- R', idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C₁-C₁₀, fenilo y trifluoro-3,3,3-propilo, siendo metilo al menos el 80% en número de los radicales R',
- 5 - B', idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R' anteriores y el radical A definido a continuación,
- r' es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y s' es un número entero comprendido entre 0 y 20 inclusive, con la condición de que si s' es nulo, entonces al menos uno de los dos símbolos B designa A,
- u' es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive, y t' es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que t' + u' es igual o mayor que 3,
- 10 - y el símbolo A' designa un radical monovalente directamente unido a un átomo de silicio, y que responde a la fórmula (17) siguiente:

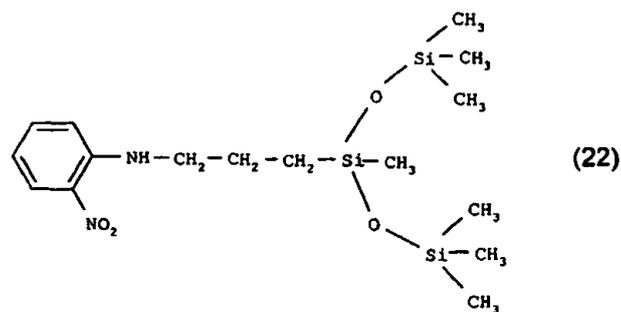
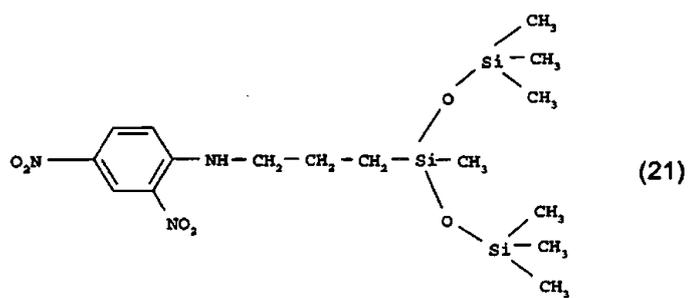
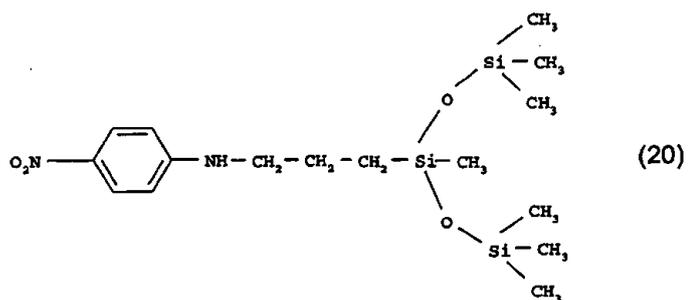
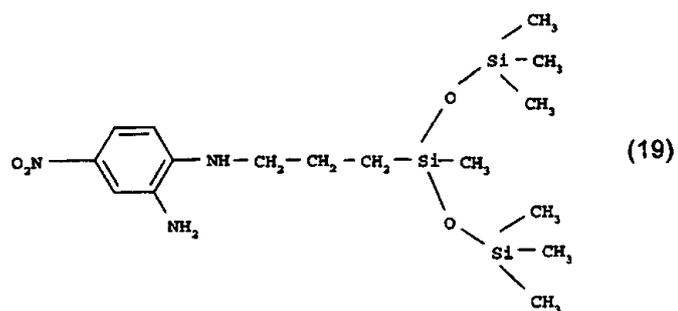
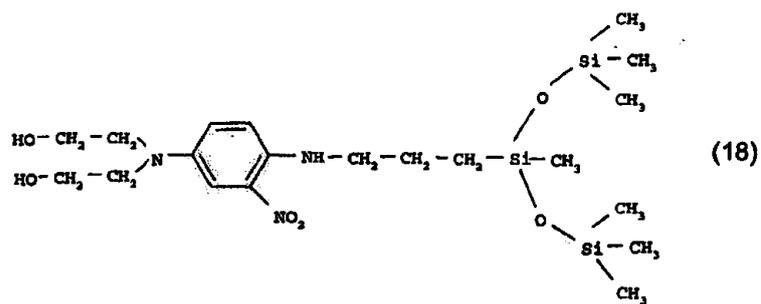


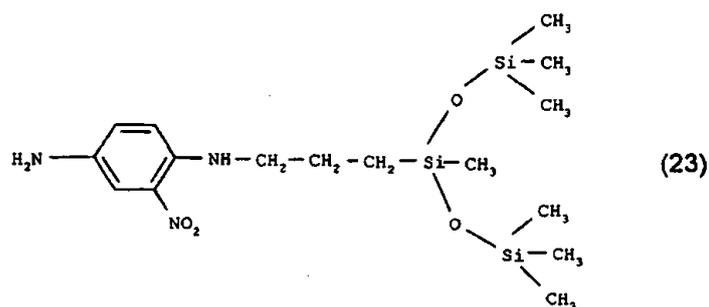
- Z' es el radical divalente:



- 15 o hidrógeno,
- x es 1 o 2,
- q representa un número entero comprendido entre 0 y 10, inclusive,
- R₉ representa el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄,
- R₁₀ representa el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, o el radical divalente Z' definido anteriormente,
- 20 - R₁₁ representa el hidrógeno o un radical NR₁₂R₁₃ en el que R₁₂ y R₁₃ representan el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, un radical mono- o di-hidroxialquilo de C₂-C₄ o el radical divalente Z,
- R₁₄ representa el hidrógeno, un radical OH o halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, o un radical alcoxi de C₁-C₄.

Según la invención, los compuestos de fórmula (15) más particularmente preferidos son los siguientes:

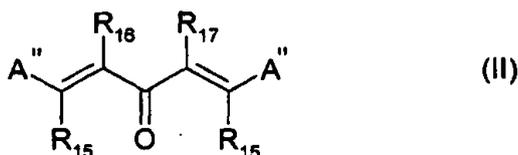
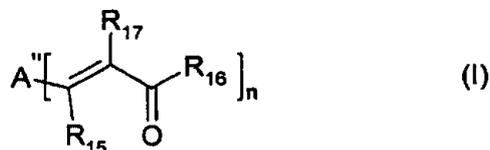




V Los compuestos de tipo aril vinilen cetona

Entre los compuestos orgánicos de tipo aril vinilen cetona capaces de filtrar las radiaciones que van preferiblemente de 380 a 500 nm según la invención, se pueden citar los descritos en la solicitud de patente FR 2 827 510 que corresponden a una de las fórmulas (I) y (II) siguientes:

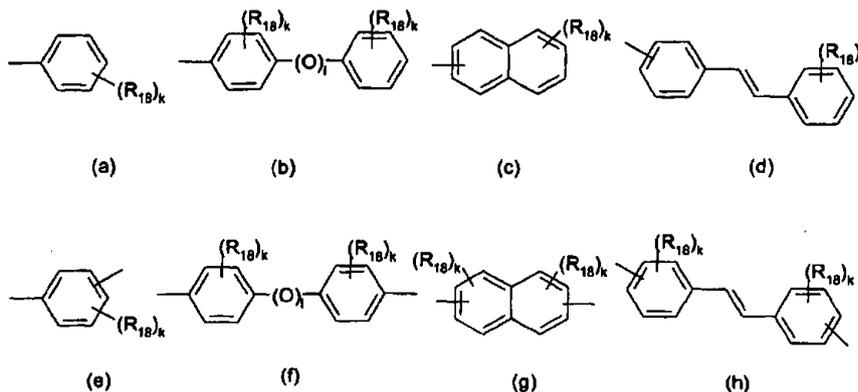
5



en las que:

n = 1 o 2,

10 A'', en la fórmula (I) cuando n=1 o en la fórmula (II), es un radical arilo seleccionado entre las fórmulas (a) a (d) siguientes, o en la fórmula (I) cuando n=2, es un radical seleccionado entre las fórmulas (e) a (h) siguientes:



en las que:

15 - cada uno de los símbolos R₁₈ representa independientemente un grupo OH; un átomo de halógeno; un grupo alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico; un grupo alcoxi de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico; un grupo alcóxicarbonilo de C₁-C₅, lineal o ramificado o un grupo alquilsulfonamida de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o una función aminoácido;

20 - k representa un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;

- l representa 0 o 1;

- R₁₅ representa el hidrógeno o un grupo OH;

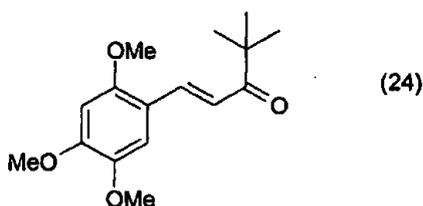
- R₁₆ representa el hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico, un grupo ciano, un grupo alquilsulfonilo de C₁-C₆, un grupo fenilsulfonilo,

- R₁₇ representa un grupo alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o un grupo fenilo que puede formar un biciclo y eventualmente sustituido por uno o dos radicales R₁₈ tales como se han definido anteriormente,

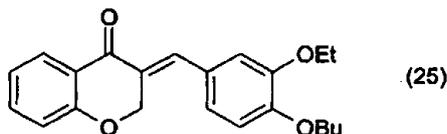
- R₁₆ y R₁₇ pueden formar juntos un resto hidrocarbonado de C₂-C₁₀ monocíclico, bicíclico o tricíclico, eventualmente interrumpido por uno o más átomos de nitrógeno, de azufre y de oxígeno y que puede contener otro carbonilo, y eventualmente sustituido por un grupo alquilsulfonamida de C₁-C₈, lineal o ramificado, y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o una función aminoácido; con la condición de que cuando n=1, R₁₆ y R₁₇ no formen un núcleo alcanfor.

A título de ejemplos de compuestos de fórmula (I) en la que n=1, que se pueden utilizar según la invención, se pueden mencionar las familias siguientes:

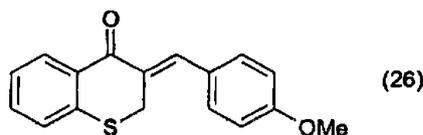
- Estiril Cetona (Kao JP 04 134 042) tal como la 1-(2,4,5-trimetoxi-fenil)-4,4-dimetil-pent-1-en-3-ona (λ_{\max} 362 nm):



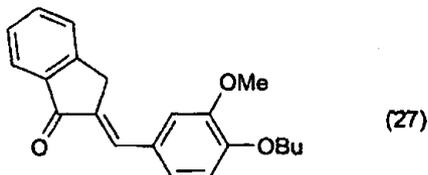
- Bencilideno Cromanona (Kao JP 04 134 043) tal como la 3-(3-etoxi-4-butoxi-benciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidrocromen-4-ona (λ_{\max} 370 nm):



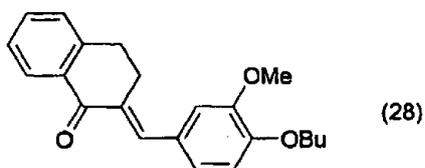
- Benciliden Tiocromanona (Kao JP 04 134 043) tal como la 3-(4-metoxi-benciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidrocromen-4-tiona:



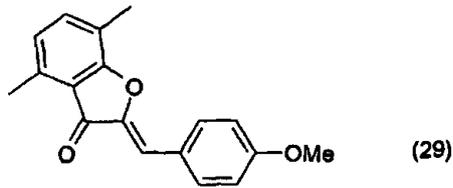
- Benciliden Indanona (Kao JP 04 134 043) tal como la 2-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-indan-1-ona:



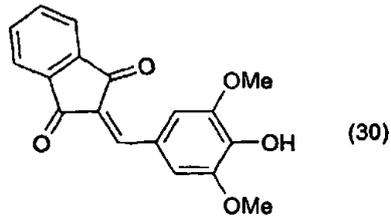
- Benciliden Tetralona (Kao JP 04 134 043) tal como la 2-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-3,4-dihidro-2H-naftalen-1-ona:



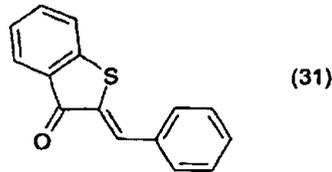
- Benciliden Benzofuranona (Kao JP 04 134 041) tal como la 2-benciliden-benzofuran-3-ona (λ_{\max} : 395 nm):



- Benciliden Indanediona tal como la 2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benciliden)-indan-1,3-diona:

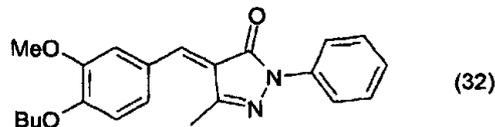


- Benciliden Benzotiofuranona (Kao JP 04 134 043) tal como la 2-benciliden-benzo[b]tiofen-3-ona: (λ_{max} : 428 nm)



5

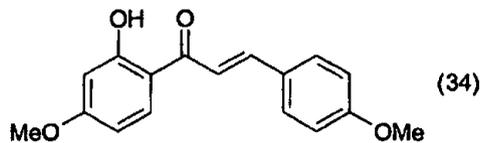
- Benciliden Pirazolona tal como la 4-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-5-metil-2-fenil-2,4-dihidro-pirazol-3-ona:



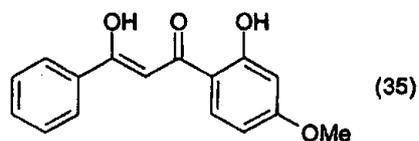
- Benciliden Imidazolona tal como la 5-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-2-fenil-3,5-dihidro-imidazol-4-ona:



10 - Chalcona tal como la 1-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-3-(4'-metoxi-fenil)-propenona:

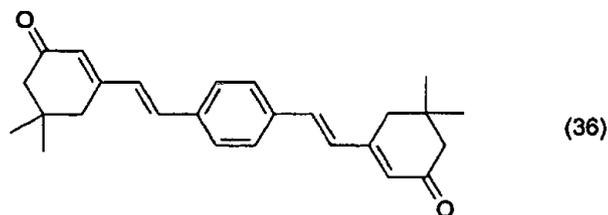


- Benciliden Ona (forma tautómera que filtra los dibenzoilmetanos; L'Oréal FR 2 506 156) tal como la 3-hidroxi-1-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-3-fenil-propenona:

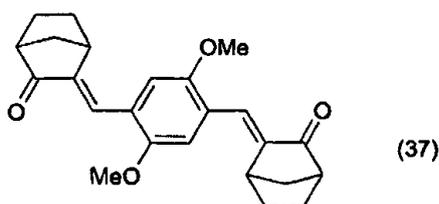


A título de ejemplos de compuestos de fórmula (I) en la que n=2, que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar las familias siguientes:

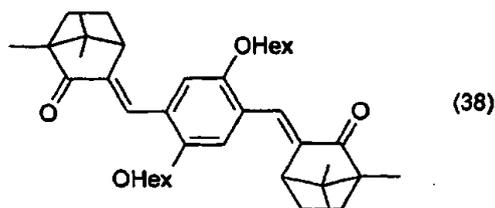
- Para-xiliden cetonas (Kao JP 04 134 041) tal como el compuesto siguiente (36) (λ_{\max} 380 nm):



5 - Fenilen bis metiliden-nor-alcanfor (Merck EP 0 693 471) tal como la 1,4-(2,5-dimetoxi-fenilen)-bis-{3-metiliden-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



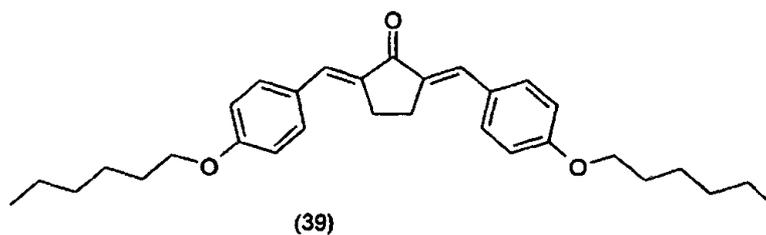
- Fenilen bis metiliden alcanfor (L'Oréal FR 2 528 420) tal como la 1,4-(2,5-dihexiloxi-fenilen)-bis-{3-metiliden-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



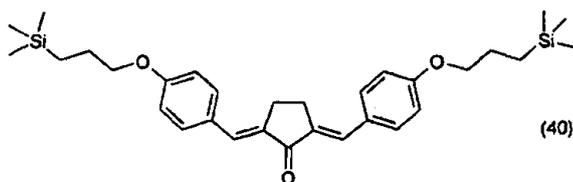
10

A título de compuestos de fórmula (II), se pueden mencionar las familias siguientes:

- bis benciliden cicloalcanona (Shiseido JP 88 051 320) tal como la 2,5-bis-(4-hexiloxi-benciliden)-ciclopentanona:



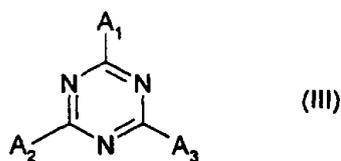
Se puede citar asimismo la 2,5-Bis-[4(3-trimetilsilanil-propiloxi)-benciliden]-ciclopentanona (λ_{\max} = 395 nm):



15

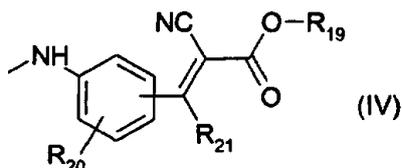
VI Los compuestos amino aril vinil-s-triazina

Entre los compuestos amino aril vinil-s-triazina, se utilizarán más particularmente los que responden a la fórmula (III) siguiente:

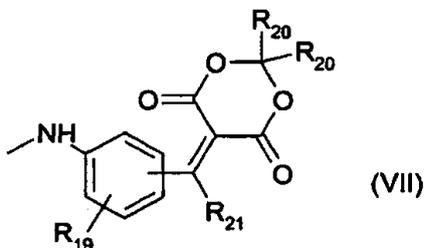
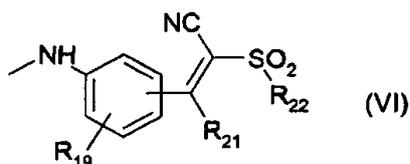
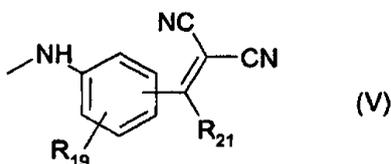


en la que:

A₁, A₂ y A₃, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los grupos de fórmulas (IV) a (VIII) siguientes, entendiéndose que al menos está presente un grupo de fórmulas (IV) a (VII):



5



10



en las que:

R₂₀ representa el hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical alcoxi de C₁-C₄,

R₁₉ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, un radical hidroxialquilo de C₂-C₂₀, lineal o ramificado o un radical alcoxi de C₁-C₂₀, lineal o ramificado,

15 R₂₁ representa el hidrógeno, el radical metilo o el radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄,

R₂₂ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado o un radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄.

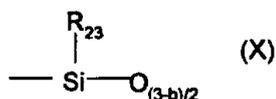
Z₁ representa un radical divalente que asegura la unión entre -O- y -W₁,

20 Z₂ representa un radical divalente cuando a = 1 y trivalente cuando a = 2 que asegura la unión entre -NH- y -(W₁)_a,

Z₁ y Z₂ pueden ser alquileo de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilos y que puede contener uno o más átomos de oxígenos o uno o más grupos amino y eventualmente que contiene un doble enlace,

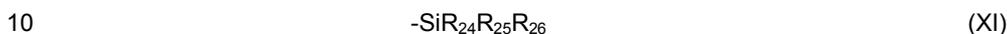
W₁ representa:

(i) o bien un radical siliconado que comprende al menos una unidad de fórmula (X) siguiente



5 en la que R₂₃ designa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado de C₁-C₃₀; un grupo hidrocarbonado halogenado de C₁-C₈; el radical fenilo; el radical trifluoro-3,3,3-propilo o un grupo trimetilsililo, y b es igual a 1 o 2,

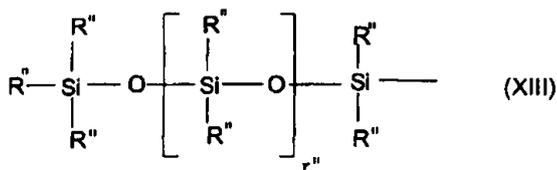
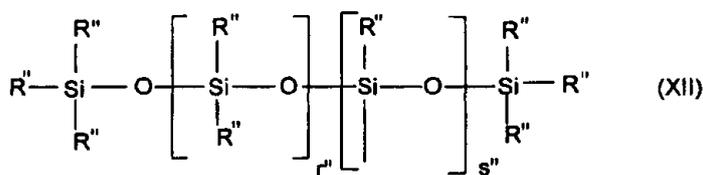
(ii) o bien un radical de fórmula (XI) siguiente:



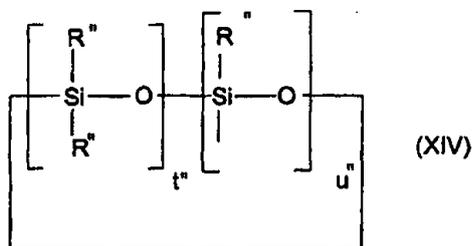
en la que R₂₄, R₂₅, R₂₆, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo y alqueno de C₁-C₈, lineales o ramificados.

15 Los grupos A₁, A₂ y A₃ también pueden ser seleccionados entre los grupos arilo sustituidos por unos hidroxilos, unos alquilo de C₁-C₂₀ lineales o ramificados, unos alcoxi de C₁-C₂₀, lineales o ramificados; los amino bencilideno alcanoil; los amino benzotriazoles; los grupos ésteres de aminobenzoatos, de aminobenzalmalonatos, de aminosalicilatos, de amino cinamatos de C₁-C₂₀ o de antranilatos, lineales o ramificados.

Según una forma preferida de la invención, W es un radical siliconado que responde a una de las tres fórmulas (XII) a (XIV) siguientes:



20



en las que:

25 - R'', idénticos o diferentes se seleccionan entre los radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados, el radical fenilo y el radical trifluoro-3,3,3-propilo, siendo al menos 80% en número de los radicales R el radical metilo,

- r'' es un número entero seleccionado entre 0 y 50 inclusive,

- s'' es un número entero seleccionado entre 0 y 20 inclusive,

- u" es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive,
- t" es un número entero entre 0 y 10 inclusive,
- t" + u" es igual o mayor que 3.

5 Entre los compuestos de fórmula (III) anterior, se prefiere utilizar aquéllos para los cuales el radical W responde a la fórmula (XII) o a la fórmula (XIII), es decir aquéllos para los cuales el radical siliconado es un radical diorganosiloxánico lineal.

Entre los radicales diorganosiloxánicos lineales que entran en el marco de la presente invención, se prefieren más particularmente los derivados estadísticos o bien definidos de bloques que presentan al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

- 10 - R" es alquilo y aún más preferiblemente es metilo,
 - r" está comprendido entre 0 y 3 inclusive; s está comprendido entre 0 y 3 inclusive.

Los compuestos de fórmula (III) preferidos más particularmente se seleccionan entre:

- 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4-metoxifenil)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina,
- 15 - 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina
- 2-(4'-ilamino-2-metanosulfonil-acrilonitrilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina
- 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-(trimetilsilanilmetil-ilamino)-s-triazina
- 20 - 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo-2 hexilo)-s-triazina
- 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de isobutilo)-s-triazina
- 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-s-triazina
- 2,4-bis-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:

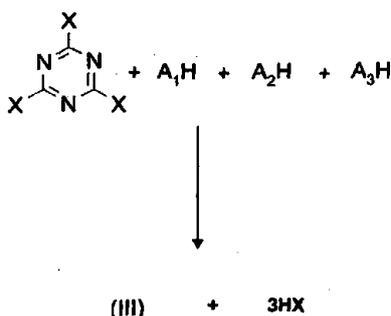
25 Entre los compuestos de fórmula (III), algunos son conocidos en sí en la bibliografía química de los compuestos s-triazina. Se trata:

- de los compuestos de fórmula (III) en la que los 3 grupos A₁, A₂ y A₃ corresponden a la misma fórmula (IV)
- de los compuestos de fórmula (III) en la que A₂ y A₃ designan un grupo de fórmula (IV) y A₁ designa un grupo de fórmula (VIII) o (IX).

30 Además de estos compuestos, las moléculas de fórmula (III) son nuevas y constituyen un objeto de la invención. Entre los compuestos nuevos de fórmula (III), se pueden citar:

- la 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo-2 hexilo)-s-triazina;
- la 2-(4'-ilamino-2-metanosulfonil-acrilonitrilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina.

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



en el que A_1 , A_2 y A_3 responden a las definiciones anteriores y X representa un halógeno, en particular el cloro o el bromo.

Los injertos de los diferentes radicales A_1 , A_2 y A_3 anteriores sobre la s-triazina se pueden realizar independientemente unos de otros y en cualquier orden.

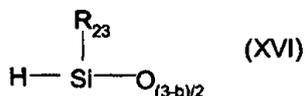
- 5 Preferiblemente, se injerta en primer lugar sobre la s-triazina el radical $-O-Z_1-W_1$ o el radical $-NH-Z_2-(W_1)_a$ que corresponde a las cadenas aminosiliconadas aminosilánicas, y después los radicales A_2 y A_3 .

En el caso particular de los derivados siloxánicos, este grupo puede ser introducido sobre s-triazina por medio del derivado amino-siloxano tal como se ha descrito en el esquema anterior o bien se introduce por medio de los derivados amino insaturados de fórmula (XIV) y (XV) siguientes:



10

seguido de una reacción de hidrosililación de la insaturación introducida por un derivado de fórmula (XVI):



15 La preparación de los aminosiloxanos está descrita por ejemplo en el documento GB 2 185 984. Como aminosiloxanos que convienen particularmente bien para la preparación de los compuestos según la invención, se puede citar el aminopropil heptametil trisiloxano, el aminoisobutil heptametil trisiloxano, o también las trimetilsililamodimeticona tales como: el producto vendido bajo la denominación comercial «X2-8260» por la compañía DOW CORNING, de índice de amina 2,8 meq/gramo; el producto vendido bajo la denominación comercial «SLM 55051/3» por la compañía WACKER, de índice de amina 0,47 meq/gramo; los PDMS dimetilalquilo de C12, tales como el producto vendido bajo la denominación comercial «SLM 23046/1» por la compañía WACKER, de índice de amina 1,2 meq/gramo; los polimetilalquil (graso) arilalquilsiloxano α , ω trimetilados, tales como el producto vendido bajo la denominación comercial «SLM 23056/2» por la compañía WACKER, de índice de amina 1,3 meq/gramo; los PDMS cuyo radical NH₂ está en posición α y ω en un sitio alquilo tales como los productos vendidos bajo las denominaciones comerciales «TEGOMER A-SI 2120», de índice de amina 1,95 meq/gramo y «TEGOMER A-SI 2320», de índice de amina 0,86 meq/gramo, por la compañía GOLDSCHMIDT.

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

La preparación de los aminosiloxanos está descrita por ejemplo en el documento EP 321 174 o en el artículo de J. P. Picard, Can. J. Chem, 78(11), 1363-1379 (2000).

30 Como derivados aminosilanos que convienen particularmente bien para la preparación de los compuestos de la presente invención, se pueden citar el aminopropil trimetilsilano, el aminometiltrimetilsilano y la 1,1-bis-(trimetilsilil)metilamina.

Las reacciones anteriores se pueden efectuar eventualmente en presencia de un disolvente como por ejemplo el tolueno, el xileno o también una mezcla acetona/agua.

35 Las reacciones anteriores también pueden ser realizadas eventualmente en presencia de una base tal como la sosa, los carbonatos o también una amina.

Los compuestos A_1H a A_3H que corresponden a los radicales A_1 a A_3 se pueden preparar según métodos conocidos.

40 La preparación de los derivados aminados de ciano acrilato está descrita por ejemplo en el artículo J. Soc. Dyers Colour. (1977), 93, p. 126-133. Como derivados aminados de ciano acrilato que convienen particularmente bien para la preparación de los compuestos de la presente invención, se puede citar el α -ciano-4-aminocinamato de etil-2-hexilo.

Los agentes que filtran las radiaciones luminosas de longitud de onda que va de 370 a 500 nm según la invención están presentes preferiblemente en las composiciones en unas concentraciones que van del 0,1 al 15% en peso y más particularmente del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Las composiciones según la invención están adaptadas a una aplicación tópica externa. Pueden presentarse en cualquier forma galénica aplicada sobre la superficie de la piel propuesta habitualmente en cosmética y en

dermatología. Pueden comprender en particular al menos una fase grasa y presentarse en forma de una solución oleosa, de una emulsión aceite en agua o agua en aceite o múltiple, de una emulsión siliconada, de una microemulsión o nanoemulsión, de un gel oleoso o de un producto anhidro líquido, pastoso o sólido.

5 Las composiciones según la invención pueden ser unos productos cosméticos destinados a la protección de la tez natural de la piel.

Las composiciones según la invención pueden ser asimismo unos productos cosméticos destinados a la protección natural antioxidante de la piel.

10 Las composiciones según la invención pueden ser unos productos dermatológicos destinados al tratamiento de los trastornos cutáneos provocados por la radiación solar (fotodermatosis) como las urticarias solares, la lucita, las manchas pigmentarias.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender además al menos un agente fotoprotector orgánico y/o al menos un agente fotoprotector inorgánico activo en el UVA y/o el UVB (absorbedores), hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los disolventes cosméticos utilizados habitualmente.

15 Los agentes fotoprotectores orgánicos se seleccionan en particular entre los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados de dibenzoilmetano; los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor; los derivados de triazina tales como los descritos en las solicitudes de patente US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469, EP933376, EP507691, EP507692, EP790243, EP944624, los derivados de benzofenona; los derivados de β,β -difencilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; los derivados bis-benzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP669323 y
20 US 2,463,264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metilen-bis-(hidroxifenilbenzotriazol) tales como se describen en las solicitudes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 19726184 y EP893119; 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
25 solicitud de patente DE19855649; los 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes EP0967200, DE1 9755649, EP1133980 y EP1133981, y sus mezclas.

Como ejemplos de agentes fotoprotectores activos en UVA y/o UVB, se pueden citar los designados a continuación bajo su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

30 PABA,
Etil PABA,
Etilhidroxipropil PABA,
Etilhexil dimetil PABA vendido particularmente bajo el nombre de «ESCALOL 507» por ISP,
Gliceril PABA,
35 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,
40 Salicilato de TEA, vendido bajo el nombre de «NEO HELIOPAN TS» por Haarmann y Reimer,

Derivados de dibenzoilmetano:

Metoxidibenzoilmetano de butilo vendido en particular bajo el nombre comercial de PARSOL 1789 por HOFFMANN LAROCHE,

Dibenzoilmetano de isopropilo,

45 Derivados cinámicos:

Metoxicinamato de etilhexilo vendido en particular bajo el nombre comercial de PARSOL MCX por HOFFMANN LAROCHE,

Metoxicinamato de isopropilo,

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

Cinoxato,

5 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,

10 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,

15 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

20 Benzofenona-12

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

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,

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

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

Ácido tereftalidencanfósulfónico fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SX» por CHIMEX,

Policrilamidometilbencilidenalcanfor fabricado bajo el nombre de «MEXORYL SW» por CHIMEX.

Derivados de bencimidazol:

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

Fenildibencimidazoltetra-sulfonato disódico vendido bajo el nombre comercial de «NEO HELIOPAN AP» por Haarmann y REIMER.

Derivados de triazina:

- anisotriazina vendida bajo el nombre comercial de "TINOSORB S" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

35 - Etilhexiltriaza vendida en particular bajo el nombre comercial "UVINUL T150" por BASF,

- Dietilhexilbutamidotriazona vendida bajo el nombre comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V,

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

Derivados del benzotriazol:

Drometrisol trisiloxano vendido bajo el nombre de "Silatrisole" por RHODIA CHIMIE,

- 5 Metilbis-benzotriazoliltetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida bajo el nombre comercial "MIXXIM BB/100" por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa bajo el nombre comercial "TINOSORB M" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Derivados antranílicos:

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

Derivados de imidazolin:

Propionato de Etilhexildimetoxibencilidendioimidazolina.

- 10 Derivados del benzalmalonato:

Poliorganosiloxano con funciones 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.

- 15 y sus mezclas.

Los agentes fotoprotectores orgánicos más preferidos se seleccionan entre los compuestos siguientes:

Salicilato de etilhexilo,

Metoxidibenzoilmetano de butilo,

Metoxicinamato de etilhexilo,

- 20 Octocrileno,

Ácido fenilbencimidazolsulfónico,

Ácido tereftalilidencanforsulfónico

Benzofenona-3,

Benzofenona-4,

- 25 Benzofenona-5,

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

4-Metilbencilidenalcanfor,

Fenildibencimidazoltetra-sulfonato disódico

Anisotriazina,

- 30 Etilhexiltriazona,

Dietilhexil-butamidotriazona,

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

Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolil de metileno,

Drometrisol trisiloxano,

- 35 Polisilicona-15

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

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

y sus mezclas.

5 Los agentes fotoprotectores inorgánicos se seleccionan entre unos pigmentos o también unos nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm, preferentemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos recubiertos o no como, por ejemplo, unos nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de circonio o de cerio, que son todos unos agentes fotoprotectores UV bien conocidos en sí. Unos agentes de recubrimiento clásicos son, por otra parte, la alúmina y/o el estearato de aluminio. Tales nanopigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no recubiertos, son en particular descritos en las solicitudes de patente EP518772 y EP518773.

10 Los nanopigmentos tratados 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, hexametáfosfato de sodio, alumina o glicerina.

Los nanopigmentos tratados pueden ser más particularmente unos óxidos de titanio tratados por:

15 - sílice y alúmina, tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" y "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la compañía TAYCA, y los productos "TIOVEIL Fin", "TIOVIEL OP", "TIOVEIL MOTG" y "TIOVEIL IPM" de la compañía TIOXIDE,

- alúmina y estearato de aluminio, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T" de la compañía TAYCA,

20 - alúmina y laurato de aluminio, tal como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la compañía TAYCA,

- óxido de hierro y estearato de hierro, tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la compañía TAYCA,

25 - sílice y alúmina, y silicona tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS" y "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" de la compañía TAYCA,

- el hexametáfosfato de sodio tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la compañía TAYCA,

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

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

30 - la alúmina y la glicerina tales como el producto "UVT-M212" de la compañía KEMIRA,

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

Los óxidos de titanio no tratados pueden ser, por ejemplo, los vendidos por la compañía TAYCA bajo las denominaciones comerciales de "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B".

35 Los óxidos de zinc no tratados pueden, por ejemplo, ser los vendidos por la compañía SUMITOMO bajo la denominación "Ultra Fine Zinc Oxide Powder", por la compañía PRESERSE bajo la denominación "Finex 25", por la compañía IKEDA bajo la denominación "MZO-25" o por la compañía SUNSMART bajo la denominación "Z-COTE". Los óxidos de zinc tratados pueden, por ejemplo, ser los vendidos por la compañía SUNSMART bajo la denominación "Z- COTE HP 1"

40 Los nanopigmentos pueden ser introducidos en las composiciones según la invención tal cual o en forma de pasta pigmentaria, es decir en mezcla con un dispersante, como se describe por ejemplo en el documento GB-A-2 206 339.

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

45 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 que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

50 Las composiciones 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, hidrófilos o lipófilos, 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.

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

10 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, los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos.

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

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.

20 Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos tales como los carbopoles (carbómeros) y los Pemulen (copolímero acrilato/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-C14 isoparafina/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrilamida/copolímero de acriloidimetiltaurato de sodio/isohehexadecano/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: poliacriloildimetil taurato de amonio), los derivados celulósicos tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y, en particular, las gomas tales como la goma de xantana; y sus mezclas.

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

30 Entre los agentes activos, se pueden citar:

- los agentes anti-polución y/o agente anti-radicalario;
- los agentes despigmentantes y/o unos agentes pro-pigmentantes;
- los agentes anti-glicación;
- los inhibidores de la NO-sintasa;

35 - 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;
- los agentes tensores;

40 - 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;

45 - los antagonistas de las sustancias P o CRGP.

Por supuesto, el experto en la técnica se preocupará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas ligadas

intrínsecamente a las composiciones conformes con la invención no sean alteradas, o no lo sean sustancialmente, por la o las adiciones consideradas.

5 Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, en particular las destinadas a la preparación de emulsiones de tipo aceite en agua o agua en aceite. Pueden presentarse, en particular, en forma de emulsión, simple o compleja (H/E, E/H, H/E/H, E/H/E) tal como una crema, una leche o un gel-crema, en forma de una loción, de polvo, de bastoncillos sólidos y eventualmente estar envasadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de spray.

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

10 Las emulsiones contienen generalmente al menos un emulsionante seleccionado entre los emulsionantes 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).

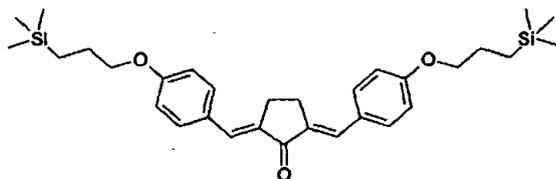
15 Como tensioactivos emulsionantes que se pueden utilizar para la preparación de las emulsiones de E/H, se pueden citar, por ejemplo, los alquilésteres o éteres de sorbitán, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados tales como los dimeticona copoliol, tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación "DC 5225 C" por la compañía Dow Corning; y los alquil-dimeticona copoliol, vendida bajo la denominación "Laurilmeticona copoliol" vendida 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 cetildimeticona, 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
20 asimismo uno o varios co-emulsionantes que, de manera ventajosa, pueden ser seleccionados del grupo que comprende los ésteres alquilados de polioliol. Como ésteres alquilados de polioliol, se pueden citar en particular los ésteres de glicerol y/o de sorbitán y 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 Arlacel 987 por la compañía ICI, el isoestearato de sorbitán y el glicerol, tal como el producto comercializado bajo la denominación Arlacel 986 por la compañía ICI, y sus mezclas.

30 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); los éteres de alcoholes grasos oxialquilenados (oxialquilenados y/o oxipropilenados); los ésteres de azúcares tal como el estearato de sacarosa; los éteres 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
35 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.

40 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).

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

45 **Ejemplo 1: Síntesis de la 2,5-Bis-[4-(3-trimetilsilanil-propiloxi)-benciliden]-ciclopentanona**



Primera etapa: preparación de 4-(3-trimetilsilanil-propiloxi)-benzaldehído:

50 En una mezcla de 4-hidroxi benzaldehído (24,4 g, 0,2 moles) y de carbonato de potasio (30,4 g, 0,22 moles) en 150 ml de DMF seco llevado a 120°C bajo nitrógeno, se añade gota a gota en 10 minutos 3-cloropropiltrimetilsilano (33,14 g, 0,22 moles). Se deja durante 2 horas y 30 minutos a 120-130°C. Se enfría y se vierte la mezcla de reacción

en agua helada. La fase acuosa se extrae 3 veces con diclorometano. Las fases orgánicas se secan sobre sulfato de sodio y se concentran al vacío. Después de la destilación al vacío (0,2 mmHg), se obtienen 40,5 g (Rendimiento: 86%) de 4-(3-trimetilsilanil-propiloxi)-benzaldehído en forma de un aceite incoloro que destila a 110-114°C y que se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

5 Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 1:

En una mezcla del producto anterior (26,2 g, 0,105 moles) y de ciclopentanona (4,2 g, 0,05 moles) en 200 ml de metanol, bajo nitrógeno, se añaden a 35°C bajo agitación gota a gota en 15 minutos 4,2 g de sosa (0,105 moles) disuelta en 22 ml de agua. Se lleva a reflujo durante 6 horas. Se enfría, se filtra el precipitado amarillo obtenido y se lava copiosamente con agua. Después del secado, se obtienen 25 g (rendimiento: 96%) del derivado del ejemplo 1 en forma de un sólido amarillo.

- Punto de fusión: 205-207°C.

- UV (CHCl₃) λ_{\max} = 395 nm, ϵ_{\max} = 49100, E1% = 940.

- Análisis elemental para C₃₁H₄₄O₃Si₂

- Calculado: C71,49 H8,51 Si10,78

15 - Encontrado: C71,15 H8,78 Si10,47.

Ejemplo 2: Preparación de la 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4-metoxifenil)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina:

1ª etapa: Preparación del éster etílico del ácido 3-{4-[4-cloro-6-(metoxi-fenil)-[1,3,5] triazin-2-ilamino]-fenil}-2-ciano-acrílico:

20 A una solución de 2,4-dicloro-6-(4-metoxi-fenil)-[1,3,5]-triazina (6,4 g, 0,025 moles) en 60 ml de acetona, se añaden a 50°C, en alternancia, gota a gota, una solución del éster etílico del ácido 3-(4-amino fenil)-2-ciano acrílico (5,4 g, 0,025 moles) en solución 50 ml de acetona y 25 ml de una solución acuosa de bicarbonato de sodio (2,1 g, 0,025 moles) en 1 hora. La agitación se mantiene durante 1 hora. Después del escurrido del precipitado, del lavado con agua y del secado, se obtiene el éster etílico del ácido 3-{4-[4-cloro-6-(metoxi-fenil)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-fenil}-2-ciano-acrílico (7,5 g, rendimiento = 94%) que tiene las siguientes características:

- sólido amarillo

- UV (DMSO/CH₂Cl₂) λ_{\max} = 375 nm, ϵ_{\max} = 36850

2ª etapa: preparación del compuesto del ejemplo 2:

30 El derivado anterior (4,3 g, 0,01 moles) se pone en suspensión en 50 ml de tolueno. Se le añade el amino-1-[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (5,6 g, 0,02 moles) y se calienta bajo agitación a 90°C durante 2 horas bajo barboteo de nitrógeno. Se evapora hasta sequedad y se recoge el aceite obtenido en heptano. El precipitado se purifica por cromatografía sobre columna de sílice (eluyente: CH₂Cl₂). Se obtienen 3,2 g (rendimiento: 47%) del derivado del ejemplo 2 en forma de un sólido amarillo brillante:

- UV (Etanol) λ_{\max} = 390 nm, ϵ_{\max} = 44640

35 - Análisis elemental para C₃₂H₄₆N₆O₅Si₃

Calculado: C56,61 H6,83 N12,38 Si12,41

Encontrado: C56,32 H6,89 N12,40 Si12,60

Ejemplo 3: Preparación del 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina:

40 1ª etapa: preparación del éster etílico del ácido 3-{4-[4-cloro-6-(4-pentanoil-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-fenil}-2-ciano-acrílico:

45 A una solución de 2-(4'-ilamino benzoato de butilo)-4,6-dicloro-s-triazina (19,7 g, 0,058 moles) en 50 ml de DMF llevado a 50°C, se añaden a 50°C, en alternancia, gota a gota, una solución del éster etílico del ácido 3-(4-amino fenil)-2-ciano acrílico (12,5 g, 0,058 moles) en solución en 120 ml de acetona y 25 ml de una solución acuosa de bicarbonato de sodio (4,9 g, 0,058 moles) en 1 hora. La agitación se mantiene durante 2 horas a 80°C. La acetona se elimina y la mezcla de reacción se diluye con agua. El sólido obtenido se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtiene el éster etílico del ácido 3-{4-[4-cloro-6-(4-pentanoil-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-fenil}-2-ciano-acrílico (12,5 g, rendimiento = 41%) que tiene las características siguientes:

- sólido amarillo

- UV (DMSO/CH₂Cl₂) $\lambda_{\max} = 376 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 26870$

$\lambda_{\max} = 297 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 28180$

2ª etapa:

5 El derivado anterior (10,4 g, 0,02 moles) se pone en suspensión en 100 ml de tolueno. Se le añade el amino-1-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (11,2 g, 0,04 moles) y se calienta bajo agitación a 90°C durante 2 horas bajo barboteo de nitrógeno. Se evapora hasta sequedad, y se recoge el aceite obtenido en heptano. La pasta obtenida se purifica mediante 2 cromatografías sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/AcOEt 70:30). Se obtienen 2 g (rendimiento: 12%) del producto del ejemplo 3 en forma de un sólido amarillo brillante:

10 - UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 388 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 36000$

$\lambda_{\max} = 301 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 40120$

- Análisis elemental para C₃₆H₅₃N₇O₆Si₃

Calculado: C56,59 H6,99 N12,83 Si11,03

Encontrado: C56,41 H6,84 N12,81 Si10,82

15 **Ejemplo 4: Preparación de la 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo-2 hexilo)-s-triazina:**

1ª etapa: preparación de la 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-cloro-s-triazina:

20 A una solución de cloruro de cianurilo (9,2 g, 0,05 moles) en 100 ml de dioxano, se añaden gota a gota el aminobenzoato de butilo (9,94 g, 0,0515 moles) en solución en 15 ml de dioxano, y después 3,5 g de carbonato de potasio en solución en 15 ml de agua. El medio de reacción se lleva a continuación a 40°C y se introducen de nuevo 9,94 g de aminobenzoato de butilo en solución en 15 ml de dioxano y después 3,5 g de carbonato de potasio. La agitación se mantiene después durante 3 horas a 65°C. El medio de filtración se filtra. Se añaden al filtrado 250 ml de agua. El precipitado formado se escurre, se seca y se recristaliza en 250 ml de tolueno. Se obtienen 16,5 g (rendimiento: 66%) del derivado esperado en forma de un polvo blanco.

25 2ª etapa: preparación del compuesto del ejemplo 4:

El derivado anterior (10 g, 0,033 moles) y el éster etil-2-hexilo del ácido 3-(4-amino-fenil)-2-ciano-acrílico (16,4 g, 0,033 moles) en 100 ml de tolueno son llevados a reflujo durante 2 horas. Después de la concentración, el residuo pastoso se recupera en una mezcla de isopropanol/agua 95:5 en caliente. El precipitado amarillo obtenido se seca al vacío. Se obtienen 12 g (rendimiento: 48%) del producto del ejemplo 4 que tiene las características siguientes:

30 - sólido amarillo brillante

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 389 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 42210$

$\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 64300$

- Análisis elemental para C₄₃H₅₁N₇O₆,1H₂O

calculado: C: 66,24 H: 6,80 N: 12,58 O: 14,37

35 encontrado: C: 66,01 H: 6,99 N: 12,50 O: 14,48

Ejemplo 5: Preparación de la 2-(4'-ilamino-2-metanosulfonil-acrilonitrilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6{[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino)-s-triazina

1ª etapa: preparación del 3-(4-amino-fenil)-2-metanosulfonil-acrilonitrilo:

40 La mezcla de 4-aminobenzaldehído oligómero (12 g, 0,1 moles), de metanosulfonilacetoneitrilo (11,9 g, 0,1 moles) dispersado en 150 ml de etanol en presencia de cantidad catalítica de dietilamina (0,125 ml) y de ácido acético (0,375 ml) se calienta a reflujo durante 6 horas. Un insoluble se elimina por filtración. El filtrado se concentra a la tercera parte al vacío. El precipitado obtenido se filtra y se seca. Se obtienen 11,6 g (rendimiento: 52%) del derivado esperado en forma de un sólido naranja.

2ª etapa: preparación del 3-[4-(4,6-dicloro-[1,3,5] triazin-2-ilamino)-fenil]-2-metanosulfonil-acrilonitrilo:

5 A una solución de cloruro de cianurilo (9,2 g, 0,05 moles) en 120 ml de acetona, se añade enfriado a unos 5°C, en secuencia gota a gota, una solución del derivado anterior (11,1 g, 0,05 moles) en 100 ml de acetona y 100 ml de una solución acuosa de bicarbonato de sodio (4,2 g, 0,05 moles) en 30 minutos. Se deja volver hasta temperatura ambiente. El precipitado abundante formado se filtra y se lava con acetona. Se obtienen 10 g (rendimiento: 54%) del derivado esperado en forma de un polvo amarillo pálido.

3ª etapa: preparación del éster butílico del ácido 4-[4-cloro-6-[4-(2-ciano-2-metanosulfonil-vinil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-benzoico:

10 El derivado anterior (6 g, 0,016 moles) se pone en suspensión en 50 ml de DMF. Se calienta a 60°C y se añade de manera secuenciada una solución del éster butílico del ácido 4-amino benzoico (3,1 g, 0,016 moles) en 40 ml de DMF y 40 ml de una solución acuosa de bicarbonato de sodio (1,3 g, 0,016 moles). El calentamiento continúa a 90°C durante 2 horas. Se enfría. El precipitado amarillo formado se filtra, se lava con agua, se seca al vacío y se utiliza tal cual en la etapa siguiente.

4ª etapa:

15 La mezcla del derivado anterior (3,8 g, 0,0072 moles) y de amino-1[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (4 g, 0,014 moles) en 50 ml de tolueno se calienta a 90°C durante 2 horas bajo agitación y bajo barboteo de nitrógeno. El tolueno se retira al vacío y el residuo obtenido se purifica por cromatografía sobre sílice (eluyente: Heptano/AcOEt 70:30). Se obtienen 1,5 g (rendimiento: 26%) del producto del ejemplo 5 que tiene las características siguientes:

20 - polvo amarillo

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 389 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 43590$

$\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 37740$

- Análisis elemental para $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_6\text{Si}_3$

calculado: C53,03 H6,67 N12,73 S4,16 Si 10,94

25 encontrado: C52,52 H6,71 N12,21 S3,83 Si 10,54

Ejemplo 6: preparación de la 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-(triméthylsilanilmetil-ilamino)-s-triazina

30 Se calienta a unos 95°C una mezcla del éster etílico del ácido 3-[4-[4-cloro-6-(4-pentanoil-fenilamino)-[1,3,5] triazin-2-ilamino]-fenil]-2-ciano-acrílico (1 g, 0,0019 moles) obtenida en la primera etapa del compuesto del ejemplo 2 y el aminometiltrimetilsililo (0,39 g, 0,0038 moles) en 30 ml de tolueno durante 1 hora. El tolueno se evapora al vacío. La pasta obtenida se purifica mediante 2 cromatografías sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/AcOEt 50:50). Se obtienen 0,25 g (Rendimiento: 20%) del compuesto final en forma de un polvo amarillo brillante y cuyo espectro RMN del protón está de acuerdo con la estructura esperada:

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 389 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 30300$

35 $\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 39820$

Ejemplo 7: Preparación de 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de isobutilo)-s-triazina:1ª etapa: preparación del éster isobutílico del ácido 3-(4-amino-fenil)-2-ciano-acrílico:

40 El 4-aminobenzaldehído oligómero (36,3 g, 0,3 moles) se pone en suspensión en 250 ml de isobutanol. Se le introduce el ciano acetato de isobutilo (42,3 g, 0,3 moles) y el catalizador constituido por dietilamina (0,375 ml) y por ácido acético (1,12 ml). Se calienta durante 3 horas a reflujo. Se filtra en caliente un ligero insoluble. Después del enfriamiento, se filtra el precipitado naranja formado. Después del secado, se obtienen 52,6 g (rendimiento: 72%) del derivado esperado en forma de un sólido naranja.

2ª etapa:

45 El cloruro de cianurilo (37 g, 0,02 moles) se pone en suspensión en tolueno a una temperatura de aproximadamente 10°C bajo barboteo de argón. Se añade el derivado anterior (14,6 g, 0,06 moles) y se calienta progresivamente la mezcla de reacción a unos 45°C. Se mantiene la reacción a unos 60°C durante 1 hora y después a reflujo del tolueno durante 2 horas. El ácido clorhídrico formado se recoge en un frasco de lavado que contiene una solución de sosa. La mezcla de reacción se enfría y el precipitado amarillo formado se filtra y se seca. Se obtienen 8,6 g (rendimiento: 53%) del derivado del ejemplo 7 que tiene las características siguientes:

- sólido amarillo brillante

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 88630$

Análisis elemental para $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_q\text{O}_6$

calculado: C: 66,90 H: 5,61 N: 15,60 O: 11,88

5 encontrado: C: 66,35 H: 5,70 N: 15,43 O: 11,99

Ejemplo 8: Preparación de la 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-s-triazina

1ª etapa: preparación del éster etil-2 hexilo del ácido 3-(4-amino-fenil)-2-ciano-acrílico:

10 El 4-aminobenzaldehído oligómero (36,3 g, 0,3 moles) se pone en suspensión en 450 ml de isobutanol. Se le introduce el ciano acetato de etil-2 hexilo (59,1 g, 0,3 moles) y el catalizador constituido por dietilamina (0,375 ml) y por ácido acético (1,12 ml). Se calienta durante 5 horas a reflujo. Se efectúa una segunda adición de catalizador y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas más. Un ligero insoluble se filtra en caliente. Después del enfriamiento del filtrado, se concentra a un volumen de 300 ml y se deja cristalizar en frío. Después del secado, se obtienen 59,6 g (rendimiento: 66%) del derivado esperado en forma de un sólido naranja.

2ª etapa:

15 El cloruro de cianurilo (37 g, 0,02 moles) se pone en suspensión en tolueno a una temperatura de aproximadamente 10°C bajo barboteo de argón. Se añade el derivado anterior (18 g, 0,06 moles) y se calienta progresivamente la mezcla de reacción a unos 45°C. Se mantiene la reacción a unos 60°C durante 1 hora y después a reflujo del tolueno durante 2 horas. El ácido clorhídrico formado se recoge en un frasco de lavado que contiene una solución de sosa. La mezcla de reacción se enfría y el precipitado amarillo formado se filtra y se seca. Se obtienen 18,8 g
20 (rendimiento: 96%) del derivado del ejemplo 8 que tiene las características siguientes:

- sólido amarillo brillante

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 398 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 88630$

Análisis elemental para $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_6, 1\text{H}_2\text{O}$

calculado: C: 68,86 H: 7,20 N: 12,68 O: 11,26

25 encontrado: C: 68,01 H: 7,02 N: 12,64 O: 10,63

Ejemplo 9: Preparación de 2,4-bis-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina:

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

30 A una solución de cloruro de cianurilo (25 g, 0,136 moles) en 250 ml de acetona, se añade 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 solución de bicarbonato de sodio (11,4 g, 0,136 moles) en 120 ml de agua de tal manera que el pH se sitúa entre 3 y 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, y después se deja a temperatura del laboratorio. El medio de reacción se filtra. Se decanta un aceite. La acetona se evapora al vacío. La fase inferior se recupera y se deja recristalizar. Después del secado, se obtienen 55,2 g
35 (rendimiento: 95%) del derivado esperado en forma de un polvo blanco (Punto de fusión: 59°C).

2ª etapa:

40 El derivado anterior (2 g, 0,00468 moles) se disuelve en 50 ml de tolueno. Se añade el éster etil-2 hexilo del ácido 3-(4-amino-fenil)-2-ciano-acrílico obtenido en la primera etapa del derivado 7 (2,81 g, 0,00935 moles) y se calienta a 95°C durante 5 horas. El disolvente se evapora y la goma obtenida se purifica por paso sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 80:20). Se obtienen 2,47 g (rendimiento: 55%) del derivado del ejemplo 9 que tiene las características siguientes

- espectro RMN del protón de acuerdo con la estructura esperada

- sólido amarillo brillante

- UV (Etanol) $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 76820$

Ejemplo 10: Emulsión agua en aceite que contiene óxidos de hierro.

Ingredientes	Cantidades en gramos	Fase
Dipolihidroxiestearato de polietilenglicol (30 OE) (ARLACEL P 135 - UNIQEMA)	2	A
Polimetilauril/metilsiloxano oxietileno y oxipropileno (35/3) (18 OE/18 OP) (PM: 25,000) (Q2 - 5200 - Dow-CORNING)	2	
Benzoato de alcoholes de C ₁₂ /C ₁₅ (FINSOLV TN - WITCO)	15	
Filtro Drometrizol Trisiloxano (SILATRIZOLE- RHODIA CHIMIE)	2	
Conservantes	cs	
Polidimetilsiloxano (DC200 FLUID - 1000 es - DOW CORNING)	3	C
Nanoóxidos de hierro revestido	2	
Glicerina	5	B
Agua desmineralizada	csp 100 g	

Modo de realización

- 5 Se pesan los constituyentes de la fase A en el vaso de precipitado final. Se pesan los constituyentes de la fase B en un vaso de precipitado anexo. Se calientan las fases A y B a unos 80°C. Se pone la fase A bajo agitación, se introduce lentamente la fase B. Se mantiene la agitación durante 10 minutos. Se añade la fase C. Se homogeneiza. Se detiene la agitación después de la obtención de una emulsión lisa y brillante.

Ejemplo 11: Emulsión aceite en agua que contiene un derivado de triazina de fórmula (III)

Ingredientes	Cantidades en gramos	Fase
Mezcla de mono/diestearato de glicerol/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2	A ¹
Alcohol estearílico (LANETTE 18 - COGNIS)	1	
Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	1,5	
Poli Dimetilsiloxano (DOW CORNING 200 FLUID 250 es -DOW CORNING)	0,5	
Benzoato de alcoholes de C ₁₂ /C ₁₅ (FINSOLV TN - WITCO)	10	
Conservantes	cs	
2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-s-triazina (compuesto del ejemplo 8)	2	A ²
P-Dimetilaminobenzoato de 2-etil hexilo (ESCALOL 507 - ISP)	4	
2,2,4,4,6,6,8 Heptametilonano (PERMETIL 101A - GENERAL BAYER SILICONES)	4	C
Copolímero ácido acrílico/acrilato de alquilo C ₁₀ /C ₃₀) reticulado (PEMULEN TR-1 -NOVEON)	0,2	
Hidroxipropil metil celulosa (METHOCEL F 4M - DOW CHEMICAL)	0,1	

Trietanolamina	csp pH 7	D
Glicerina	5	B
Agua desmineralizada	csp 100 g	

Modo de realización

5 Se homogeneiza la fase A² con la ayuda del triturador MM200 de Retsch en las condiciones siguientes: 2 bolas de 1,5 cm de diámetro, agitación = 20 mn, frecuencia 30. Se introduce la fase A¹ en el vaso de precipitado final. Se añade la fase A². Se pesa la fase B en un vaso de precipitado anexo. Se calientan las fases (A¹ + A²) y B a 80°C. Se pone bajo agitación la fase B y se añaden las fases (A¹ + A²). Se mantiene la agitación durante 10 minutos. A unos 50°C, se añade la fase C. Se homogeneiza y se introduce la fase D. Se deja enfriar hasta 25°C.

Ejemplo 12: Emulsión aceite en agua que contiene un compuesto quinónico: la lawsona.

Ingredientes	Cantidades en gramos	Fases
Mezcla mono/diestearato de glicerol/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2	A
Alcohol estearílico (LANETTE 18 - COGNIS)	1	
Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	1,5	
Benzoato de alcoholes de C ₁₂ /C ₁₅ (FINSOLV TN - WITCO)	10,5	
Filtro Drometrizol Trisiloxano (SILATRIZOLE- RHODIA CHIMIE)	2	
Conservantes	qs	
2,2,4,4,6,6,8 Heptametilnonano (PERMETIL 101A - GENERAL BAYER SILICONES)	4	c
Copolímero ácido acrílico/acrilato de alquilo C ₁₀ /C ₃₀ reticulado (PEMULEN TR-1 - NOVEON)	0,2	
Hidroxipropil metil celulosa (METHOCEL F 4M - DOW CHEMICAL)	0,1	
Lawsona (Aldrich)	1	D
Trietanolamina	csp pH7	
Agua desmineralizada	4	
Glicerina	5	B
Agua desmineralizada	csp 100 g	

10 Modo de realización

Se pesa la fase A en el vaso de precipitado final. Se pesa la fase B en un vaso de precipitado anexo. Se calientan las fases A y B hasta disolución completa (80°C). Se pone bajo agitación la fase B y se vierte la fase A. Se mantiene

la agitación durante 10 minutos. A unos 50°C, se añade la fase C. Se homogeneiza y se introduce la fase D, previamente solubilizada. Se homogeneiza y se deja enfriar hasta 25°C.

Ejemplo 13: Emulsión aceite en agua que contiene un compuesto azoico: la tartrazina.

Ingredientes	Cantidades en gramos	Fase
Mezcla mono/diestearato de glicerilo/estearato de polietilenglicol (100 OE) (ARLACEL 165 FL-ICI)	2	A
Alcohol estearílico (LANETTE 18 - COGNIS)	1	
Ácido esteárico de aceite de palma (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	1,5	
Benzoato de alcoholes de C ₁₂ /C ₁₅ (FINSOLV TN - WITCO)	10,5	
Filtro Drometrizol Trisiloxano (SILATRIZOLE- RHODIA CHIMIE)	2	
Conservantes	cs	
2,2,4,4,6,6,8 Heptametilnonano (PERMETIL 101A - GENERAL BAYER SILICONES)	4	C
Copolímero ácido acrílico/acrilato de alquilo C ₁₀ /C ₃₀) reticulado (PEMULEN TR-1 - NOVEON)	0,2	
Hidroxipropil metil celulosa (METHOCEL F 4M - DOW CHEMICAL)	0,1	
Tartrazina	4	D
Trietanolamina	csp pH7	
Agua desmineralizada	12,5	
Glicerina	5	B
Agua desmineralizada	csp 100 g	

5 Modo de realización

Se pesa la fase A en el vaso de precipitado final. Se pesa la fase B en un vaso de precipitado anexo. Se calientan las fases A y B hasta disolución completa (80°C). Se pone bajo agitación la fase B y se vierte la fase A. Se mantiene la agitación durante 10 minutos. A unos 50°C, se añade la fase C. Se homogeneiza y se introduce la fase D, previamente solubilizada. Se homogeneiza y se deja enfriar hasta 25°C.

10 Evaluación del efecto protector de las composiciones según la invención sobre los carotenoides endógenos bajo exposición de radiaciones luminosas de longitud de onda que van de 370 a 500 nm.

Esta evaluación se realiza a través de un ensayo de decoloración del β-caroteno basado en el principio de que el β-caroteno irradiado por el componente azul de la luz sola se degrada. Esta degradación se traduce por la decoloración que se sigue con el cromametro Minolta por su componente b*.

15 Condiciones experimentales

Las exposiciones en luz azul se realizan con el Sun-Test CPS+ de la compañía Heraus a 30 J/cm² (expresada en UVA aplicadas)

20 Se realiza una preparación extemporánea de la solución de β-caroteno en el Mygliol 812 al 0,05%. Se extienden 2 gotas de la solución sobre un papel filtro (en el interior de un pequeño orificio); se deja secar a temperatura ambiente y fuera de la luz.

ES 2 436 395 T3

Se extienden las fórmulas a ensayar a razón de 2 mg/cm² sobre unas placas de cuarzo (5 cm x 5 cm), se dejan secar durante 30 minutos a TA y fuera de la luz. Se deposita la placa de cuarzo que contiene la fórmula sobre el papel filtro impregnado de β -caroteno y se irradia el conjunto con el Sun-Test CPS+.

Los valores de b* se revelan con el cromametro Minolta después de una exposición de 30 J/cm² medida en el UVA.

5 Composiciones ensayadas

Se compara cada una de las composiciones de los ejemplos 12, 13, 14 y 15 tales como se han definido anteriormente que contienen respectivamente como agente que filtra las radiaciones de longitud de onda que van de 370 a 500 nm: un derivado de triazina de fórmula (III), la lawsona, la tartrazina y la luteolina con una composición placebo de soporte idéntica que no contiene ningún agente filtrante.

10 Resultados

Se calcula el porcentaje de mejora de la estabilidad del β -caroteno frente a la decoloración inducida por la luz entre 400 y 450 nm obtenido para cada formulación ensayada con respecto a la misma formulación placebo que no contiene ningún agente que filtra dicha luz.

Los resultados están indicados en la tabla siguiente.

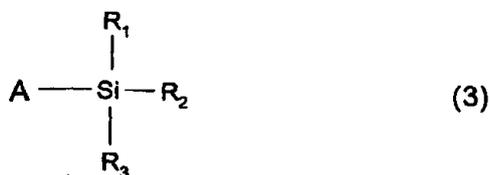
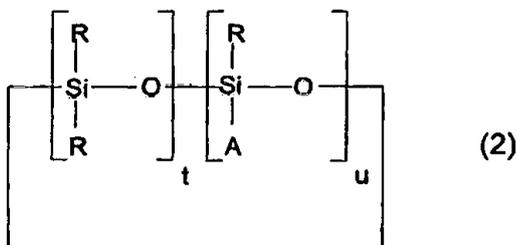
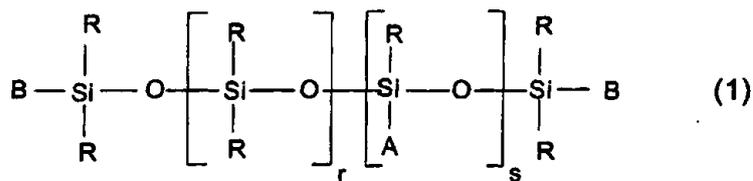
15

Tabla 1

Composición ensayada	% de mejora de la estabilidad del β -caroteno frente a la decoloración inducida por la luz entre 400 y 450 nm
Ejemplo 11 (compuesto amino aril vinil-s-triazina)	+ 40%
Ejemplo 12 (lawsona)	+ 10,3%
Ejemplo 13 (tartrazina)	+ 41%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento cosmético para preservar la tez natural y la protección antioxidante natural de la piel, aportadas por los carotenoides endógenos presentes en la piel, caracterizado porque consiste en aplicar sobre la piel una composición que comprende al menos un agente que filtra las radiaciones luminosas de longitud de onda que van de 370 a 500 nm, seleccionado entre
- 5 (v) los carbohidratos;
- (vi) los pigmentos minerales amarillos o amarillos naranjas;
- (vii) los compuestos azoicos o quinónicos;
- (viii) los colorantes derivados nitrados bencénicos;
- 10 (ix) los compuestos derivados de aril vinilen cetona;
- (x) los compuestos amino aril vinil-s-triazina
y sus mezclas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los carbohidratos se seleccionan entre los productos coloreados de amarillo procedentes del calentamiento o de la oxidación de mono o polisacáridos.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el carbohidrato es el caramelo.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los pigmentos minerales amarillos o naranjas son seleccionados entre los pigmentos de óxido de hierro y más particularmente los nanopigmentos de tamaño de partícula elemental inferior a 100 nm.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que los compuestos quinónicos se seleccionan entre las naftoquinonas de color amarillo o amarillo-naranja y sus productos de oxidación; la antraquinona y sus productos de oxidación amarillo o amarillo-naranja.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los compuestos quinónicos se seleccionan entre la juglona y la lawsona.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto azoico es la tartrazina.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto quinónico o azoico se selecciona entre los de fórmula (1) o (2) o (3):



en las que, para las fórmulas (1) y (2):

- R, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo de C₁-C₁₀, fenilo y trifluoro-3,3,3-propilo, siendo metilo al menos 80% en número de los radicales R,

- B, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R anteriores y el radical A definido a continuación,

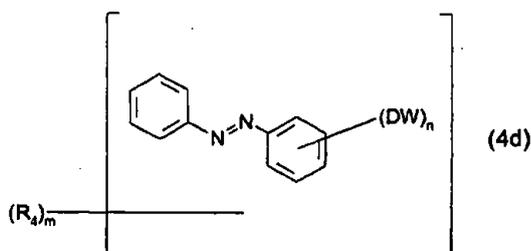
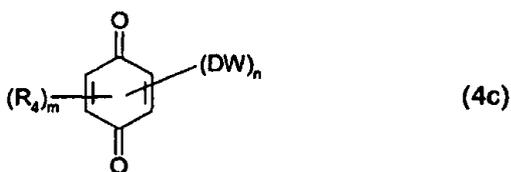
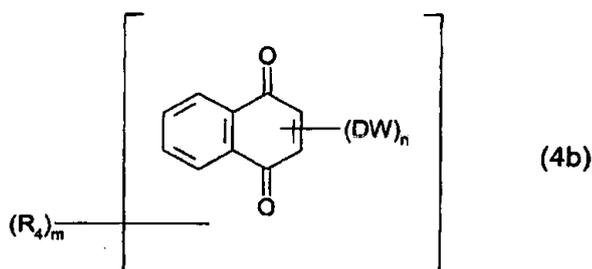
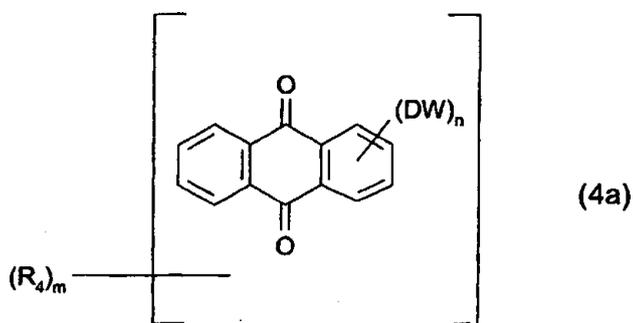
5 - r es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y s es un número entero comprendido entre 0 y 20 inclusive, con la condición de que si s es nulo entonces al menos uno de los dos símbolos B designa A,

- u es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive, y

- t es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que t + u es igual o mayor que 3,

10 - R₁, R₂, R₃, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo y alqueno de C₁-C₈, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

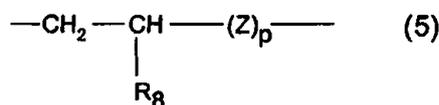
los símbolos A designan, idénticos o diferentes, un radical de fórmulas (4a) (4b) (4c) o (4d) siguientes:



15 - R₄, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo, lineal o ramificado de C₁-C₆, un radical OH, alcoxi de C₁-C₄, hidroxialquilo (C₁-C₄), COOH, CONH₂, CN, SO₃H, halógeno, NO₂, NR₅R₆ en el que R₅ y R₆, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₈, o hidroxialquilo (C₁-C₄), o aminoalquilo (C₁-C₄), o forman juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 o 6 eslabones eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno o de azufre,

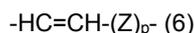
20

- m es un número entero comprendido entre 0 y 2 inclusive,
- n es un número entero igual a 1 o 2,
- D es un radical -SO₂NH-, -CONH-, -O-, o un radical -NR₇- en el que R₇ es H o CH₃,
- W es un radical divalente de fórmula (5):



5

o de fórmula (6):



en las que

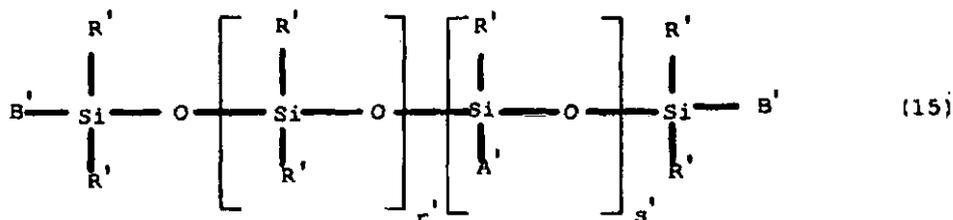
- R₈ designa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- Z es un radical alquileo de C₁-C₆, lineal o ramificado, eventualmente sustituido por un radical OH o un radical alcoxi de C₂-C₈ lineal o ramificado, saturado o insaturado,
- p es un número entero igual a 0 o 1.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de fórmula (1), (2), o (3) se selecciona entre los compuestos siguientes:

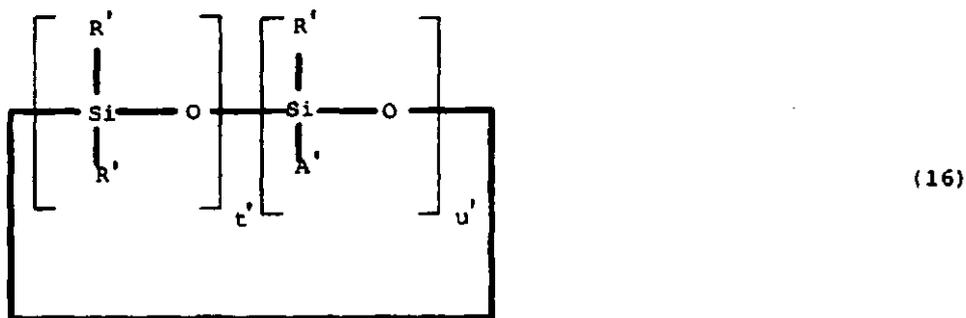
- 4-(4-dimetilaminofenilazo)-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil]-bencenosulfonamida;
- 4-(4-dimetilaminofenilazo)-N-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil]-benzamida;
- 2-(4-metoxi-2-nitrofenilazo)-5-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenol;
- 2,5-bis-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propilamino]-benzoquinona;
- 2-cloro-3-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-[1,4]-naftoquinona;
- 2-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propilamino]-[1,4]-naftoquinona;
- 1-hidroxi-4-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-antraquinona;
- 1,4-di-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)-oxi]-disiloxanil]-propil-amino]-antraquinona;

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto nitrado bencénico se selecciona entre los de fórmula (15) o (16):

25

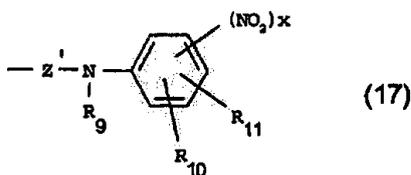


o

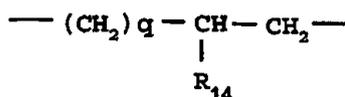


en las que:

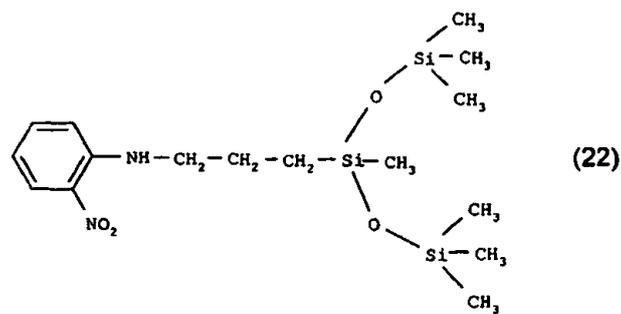
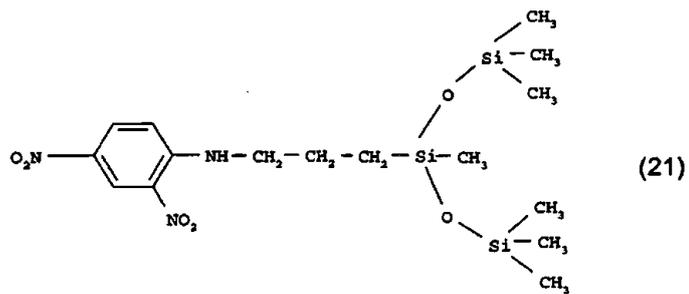
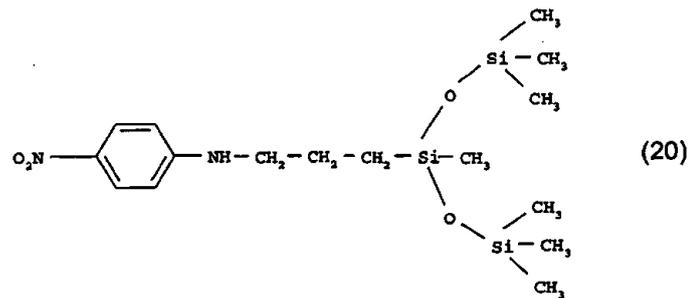
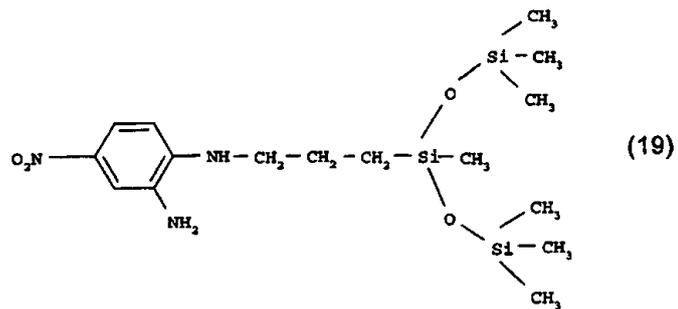
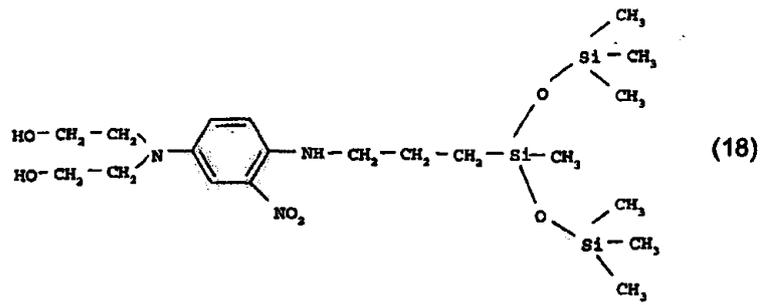
- R', idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C₁-C₁₀, fenilo y trifluoro-3,3,3-propilo, siendo metilo al menos el 80% en número de los radicales R',
- 5 - B', idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales R' anteriores y el radical A definido a continuación,
- r' es un número entero comprendido entre 0 y 50 inclusive, y s' es un número entero comprendido entre 0 y 20 inclusive, con la condición de que si s' es nulo, entonces al menos uno de los dos símbolos B designa A,
- u' es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive, y t' es un número entero comprendido entre 0 y 10 inclusive, entendiéndose que t' + u' es igual o mayor que 3,
- 10 - y el símbolo A' designa un radical monovalente directamente unido a un átomo de silicio, y que responde a la fórmula (17) siguiente:

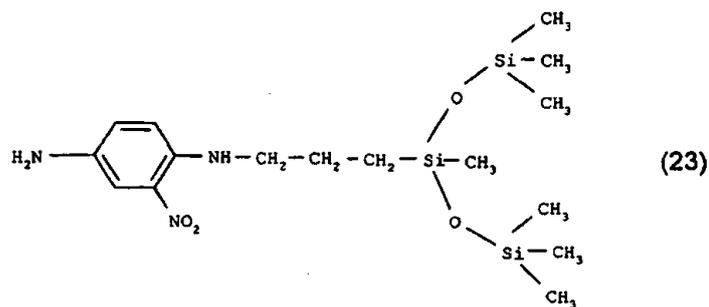


- Z' es el radical divalente:

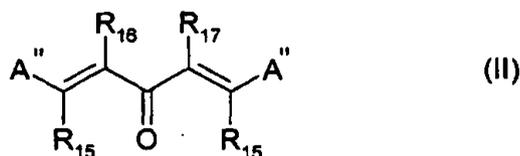
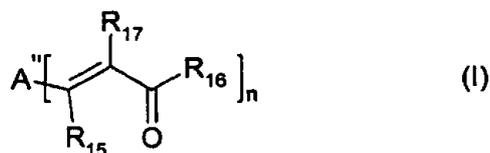


- 15 o hidrógeno,
 - x es 1 o 2,
 - q representa un número entero comprendido entre 0 y 10, inclusive,
 - R₉ representa el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄,
 - R₁₀ representa el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, o el radical divalente Z' definido anteriormente,
 - 20 - R₁₁ representa el hidrógeno o un radical NR₁₂R₁₃ en el que R₁₂ y R₁₃ representan el hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄, un radical mono- o di-hidroxialquilo de C₂-C₄ o el radical divalente Z,
 - R₁₄ representa el hidrógeno, un radical OH o halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, o un radical alcoxi de C₁-C₄.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el compuesto de fórmula (15) o (16) se selecciona entre los compuestos siguientes:





12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto aril vinilen cetona se selecciona entre los de fórmula (I) y (II) siguientes:

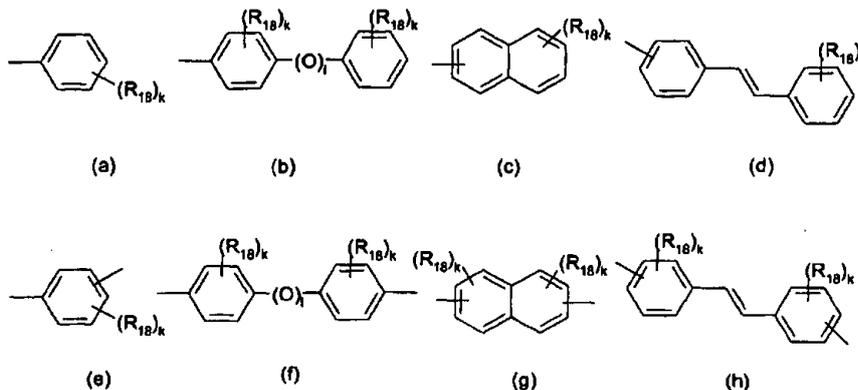


5

en las que:

n = 1 o 2,

A'', en la fórmula (I) cuando n=1 o en la fórmula (II), es un radical arilo seleccionado entre las fórmulas (a) a (d) siguientes, o en la fórmula (I) cuando n=2, es un radical seleccionado entre las fórmulas (e) a (h) siguientes:



10

en las que:

15 - cada uno de los símbolos R_{18} representa independientemente un grupo OH; un átomo de halógeno; un grupo alquilo de C_1-C_6 , lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico; un grupo alcoxi de C_1-C_6 , lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico; un grupo alcoxycarbonilo de C_1-C_5 , lineal o ramificado o un grupo alquilsulfonamida de C_1-C_6 , lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o una función aminoácido;

- k representa un número entero comprendido entre 0 y 3 inclusive;

- l representa 0 o 1;

20 - R_{15} representa el hidrógeno o un grupo OH;

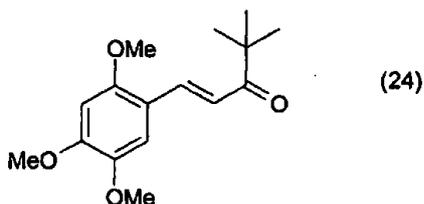
- R_{16} representa el hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio o un grupo siloxánico, un grupo ciano, un grupo alquilsulfonilo de C_1-C_6 , un grupo fenilsulfonilo,

- R₁₇ representa un grupo alquilo de C₁-C₆, lineal o ramificado y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o un grupo fenilo que puede formar un biciclo y eventualmente sustituido por uno o dos radicales R₁₈ tales como se han definido anteriormente,

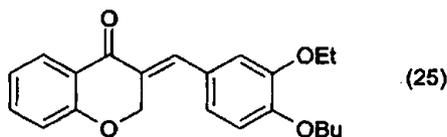
5 - R₁₆ y R₁₇ pueden formar juntos un resto hidrocarbonado de C₂-C₁₀ monocíclico, bicíclico o tricíclico, eventualmente interrumpido por uno o más átomos de nitrógeno, de azufre y de oxígeno y que puede contener otro carbonilo, y eventualmente sustituido por un grupo alquilsulfonamida de C₁-C₈, lineal o ramificado, y que contiene eventualmente un átomo de silicio, un grupo siloxánico o una función aminoácido; con la condición de que cuando n=1, R₁₆ y R₁₇ no formen un núcleo alcanfor.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el compuesto de fórmula (I) se selecciona entre:

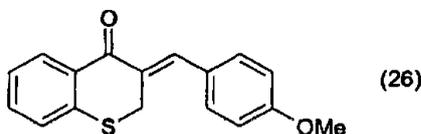
10 - la 1-(2,4,5-trimetoxi-fenil)-4,4-dimetil-pent-1-en-3-ona:



- la 3-(3-etoxi-4-butoxi-benciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidro-cromen-4-ona:

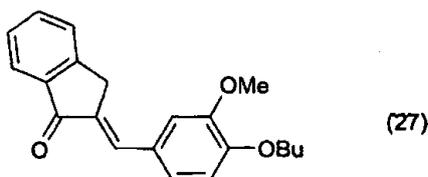


- la 3-(4-metoxi-benciliden)-2,3,4a,8a-tetrahidro-cromen-4-tiona:

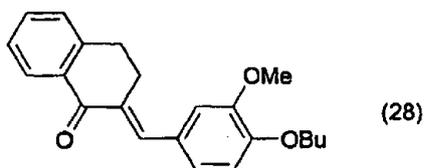


15

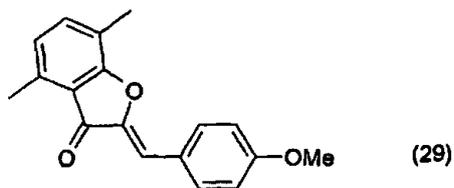
- la 2-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-indan-1-ona:



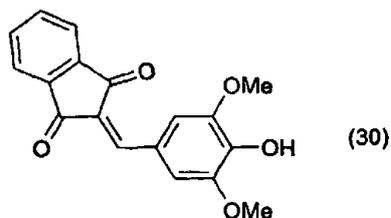
- la 2-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-3,4-dihidro-2H-naftalen-1-ona:



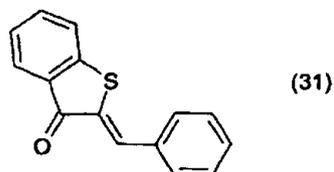
20 - la 2-benciliden-benzofuran-3-ona:



- la 2-(3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benciliden)-indan-1,3-diona:

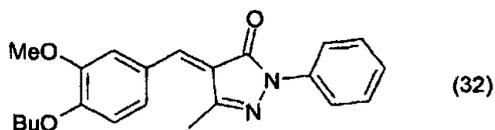


- la 2-benciliden-benzo[b]tiofen-3-ona:

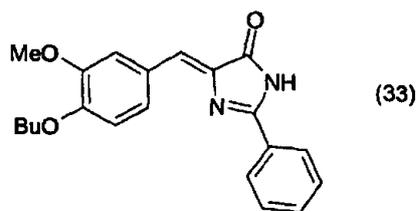


5

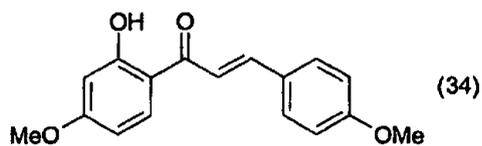
- la 4-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-5-metil-2-fenil-2,4-dihidro-pirazol-3-ona:



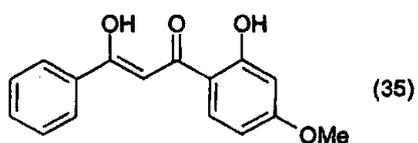
- la 5-(3-metoxi-4-butoxi-benciliden)-2-fenil-3,5-dihidro-imidazol-4-ona:



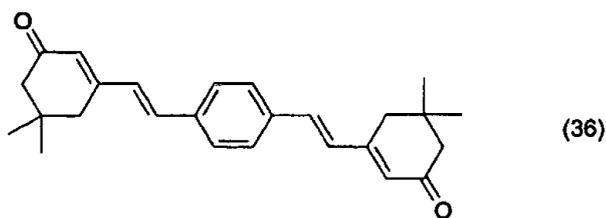
10 - la 1-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-3-(4'-metoxi-fenil)-propenona:



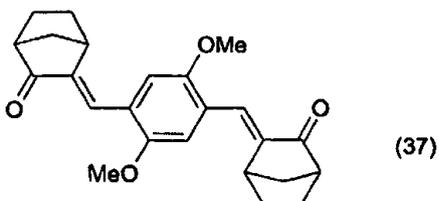
- la 3-hidroxi-1-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-3-fenil-propenona:



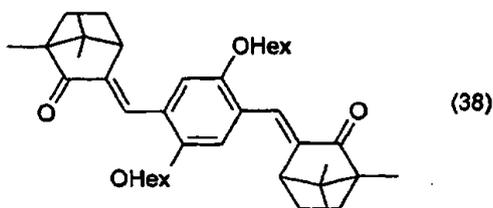
- el compuesto Para-xiliden siguiente:



- la 1,4-(2,5-dimetoxi-fenilen)-bis-{3-metiliden-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



- la 1,4-(2,5-dihexiloxi-fenilen)-bis-{3-metiliden-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona}:



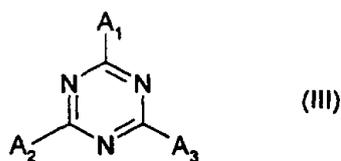
5

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el compuesto de fórmula (II) se selecciona entre

- la 2,5-bis-(4-hexiloxi-benciliden)-ciclopentanona;

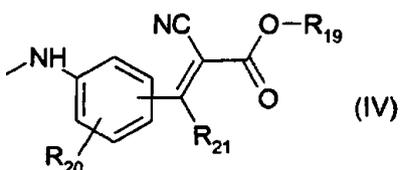
- la 2,5-Bis-{4-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-metil-propiloxi]-benciliden}-ciclopentanona

10 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos amino aril vinil-s-triazina responden a la fórmula (III) siguiente:

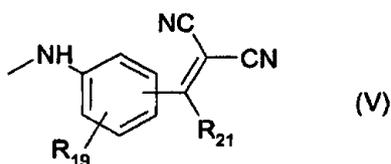


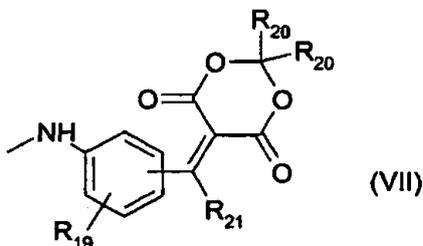
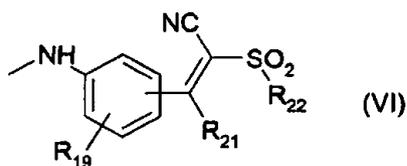
en la que:

los grupos A₁, A₂ y A₃, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los grupos de fórmulas (IV) a (VIII) siguientes, entendiéndose que al menos está presente un grupo de fórmulas (IV) a (VII):



15





5 en las que:

R₂₀ representa el hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical alcoxi de C₁-C₄,

R₁₉ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, un radical hidroxialquilo de C₂-C₂₀, lineal o ramificado o un radical alcoxi de C₁-C₂₀, lineal o ramificado,

10 R₂₁ representa el hidrógeno, el radical metilo o el radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄,

R₂₂ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado o un radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄.

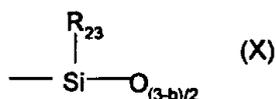
Z₁ representa un radical divalente que asegura la unión entre -O- y -W₁,

Z₂ representa un radical divalente cuando a = 1 y trivalente cuando a = 2 que asegura la unión entre -NH- y -(W₁)_a,

15 Z₁ y Z₂ pueden ser alquilenos de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilos y que puede contener uno o más átomos de oxígenos o uno o más grupos amino y que contiene eventualmente un doble enlace,

W₁ representa:

(i) o bien un radical siliconado que comprende al menos una unidad de fórmula (X) siguiente



20 en la que R₂₃ designa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado de C₁-C₃₀; un grupo hidrocarbonado halogenado de C₁-C₈; el radical fenilo; el radical trifluoro-3,3,3-propilo o un grupo trimetilsililo, y b es igual a 1 o 2,

(ii) o bien un radical de fórmula (XI) siguiente:

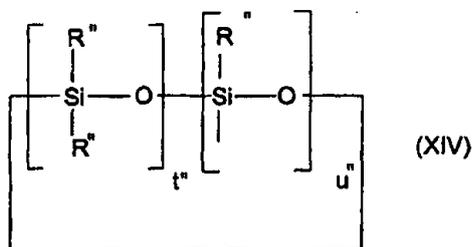
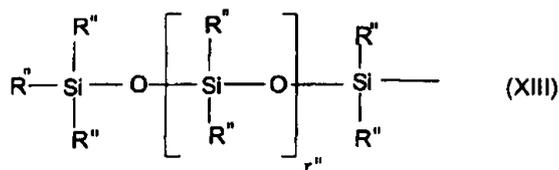
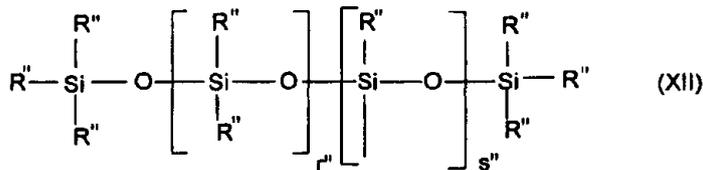


25 en la que R₂₄, R₂₅, R₂₆, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilos y alquilenos de C₁-C₈, lineales o ramificados;

30 los grupos A₁, A₂ y A₃ también pueden representar un cromóforo que absorbe en el UVB y/o UVA y seleccionados preferiblemente entre los grupos arilos sustituidos por unos hidroxilos, unos alquilos de C₁-C₂₀ lineales o ramificados, unos alcoxi de C₁-C₂₀, lineales o ramificados; los amino bencilideno alcanfor; los amino benzotriazoles; los grupos ésteres de aminobenzoatos, de aminobenzalmalonatos, de aminosalicilatos, de amino cinamatos de C₁-C₂₀ o de antranilatos, lineales o ramificados.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los compuestos de fórmula (III) se seleccionan entre

aquellos para los cuales W es un radical siliconado que responde a una de las tres fórmulas (XII) a (XIV) siguientes:



5 en las que:

- R'', idénticos o diferentes se seleccionan entre los radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados, el radical fenilo y el radical trifluoro-3,3,3-propilo, siendo al menos el 80% en número de los radicales R el radical metilo,

- r'' es un número entero seleccionado entre 0 y 50 inclusive,

10 - s'' es un número entero seleccionado entre 0 y 20 inclusive,

- u'' es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive,

- t'' es un número entero entre 0 y 10 inclusive,

- t'' + u'' es igual o mayor que 3.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que los compuestos de fórmula (III) se seleccionan entre aquellos para los cuales W es un radical siliconado que responde a la fórmula (XII) o a la fórmula (XIII).

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que los compuestos de fórmula (III) se seleccionan entre los derivados estadísticos o bien definidos de bloques que presentan al menos una y aún más preferiblemente el conjunto de las características siguientes:

- R'' es alquilo y aún más preferiblemente es metilo,

20 - r'' está comprendido entre 0 y 3 inclusive;

- s'' está comprendido entre 0 y 3 inclusive.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que los compuestos de fórmula (III) se seleccionan entre:

25 - 2-(4'-ilamino α-ciano-cinamato de etilo)-4-(4-metoxifenil)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina,

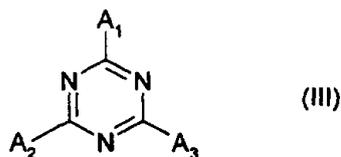
- 2-(4'-ilamino α-ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina

- 2-(4'-ilamino-2-metanosulfonil-acrilonitrilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina

- 2-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-(trimetilsilanilmetil-ilamino)-s-triazina
- 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo-2 hexilo)-s-triazina
- 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de isobutilo)-s-triazina
- 2,4,6-tris-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-s-triazina

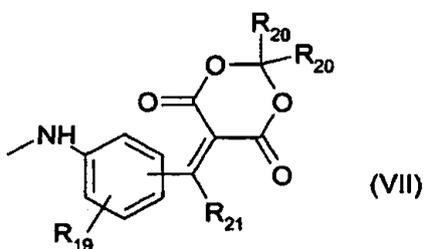
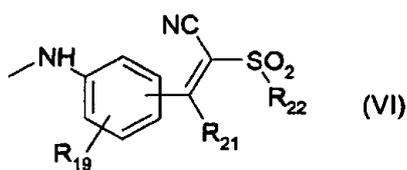
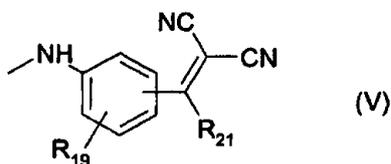
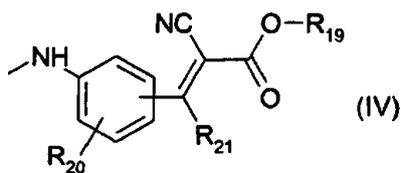
5 - 2,4-bis-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etil-2 hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino} s-triazina.

20. Compuesto amino aril vinil-s-triazina que responde a la fórmula (III) siguiente:



en la que:

10 los grupos A_1 , A_2 y A_3 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre los grupos de fórmulas (IV) a (VIII) siguientes, entendiéndose que al menos está presente un grupo de fórmulas (IV) a (VII):



15



en las que:

R_{20} representa el hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 , un radical alcoxi de C_1 - C_4 ,

R₁₉ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, un radical hidroxialquilo de C₂-C₂₀, lineal o ramificado o un radical alcoxi de C₁-C₂₀, lineal o ramificado,

R₂₁ representa el hidrógeno, el radical metilo o el radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄,

- 5 R₂₂ representa un radical alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado o un radical fenilo eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi de C₁-C₄.

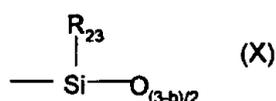
Z₁ representa un radical divalente que asegura la unión entre -O- y -W₁,

Z₂ representa un radical divalente cuando a = 1 y trivalente cuando a = 2 que asegura la unión entre -NH- y -(W₁)_a,

- 10 pudiendo Z₁ y Z₂ ser alquilenos de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilos y que pueden contener uno o más átomos de oxígenos o uno o más grupos amino y eventualmente que contienen un doble enlace,

W₁ representa:

- (i) o bien un radical siliconado que comprende al menos una unidad de fórmula (X) siguiente



- 15 en la que R₂₃ designa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado de C₁-C₃₀; un grupo hidrocarbonado halogenado de C₁-C₈; el radical fenilo; el radical trifluoro-3,3,3-propilo o un grupo trimetilsililoxi, y b es igual a 1 o 2,

- (ii) o bien un radical de fórmula (XI) siguiente:



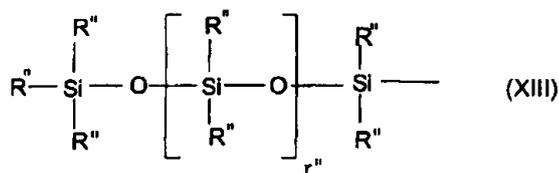
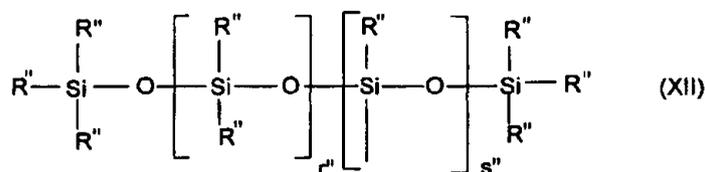
- 20 en la que R₂₄, R₂₅, R₂₆, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilos y alquilenos de C₁-C₈, lineales o ramificados,

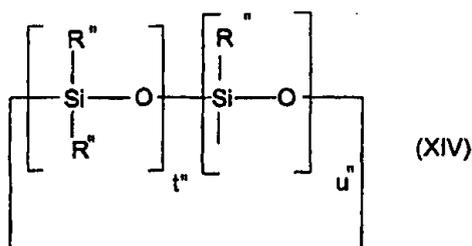
los grupos A₁, A₂ y A₃ también pueden ser seleccionados entre los grupos arilos sustituidos por unos hidroxilos, unos alquilos de C₁-C₂₀ lineales o ramificados, unos alcoxi de C₁-C₂₀, lineales o ramificados; los amino benciliden alcanfor; los amino benzotriazoles; los grupos ésteres de aminobenzoatos, de aminobenzalmalonatos, de aminosalicilatos, de amino cinamatos de C₁-C₂₀ o de antranilatos, lineales o ramificados,

- 25 con la condición de que:

- los 3 grupos A₁, A₂ y A₃ no designan la misma fórmula (IV)
- cuando A₂ y A₃ designan un grupo de fórmula (IV), entonces A₁ no designa un grupo de fórmula (VIII) o (IX).

- 30 21. Compuesto según la reivindicación 20, en el que W es un radical siliconado que responde a una de las tres fórmulas (XII) a (XIV) siguientes:





en las que:

- 5 - R'', idénticos o diferentes se seleccionan entre los radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados, el radical fenilo y el radical trifluoro-3,3,3-propilo, siendo al menos el 80% en número de los radicales R el radical metilo,
- r'' es un número entero seleccionado entre 0 y 50 inclusive,
- s'' es un número entero seleccionado entre 0 y 20 inclusive,
- u'' es un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive,
- t'' es un número entero entre 0 y 10 inclusive,
- 10 - t'' + u'' es igual o mayor que 3.
22. Compuesto según la reivindicación 21, en el que W es un radical siliconado que responde a la fórmula (XII) o a la fórmula (XIII).
23. Compuesto según la reivindicación 22, seleccionado entre los derivados estadísticos o bien definidos de bloques que presentan al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:
- 15 - R'' es alquilo y aún más preferiblemente es metilo,
- r'' está comprendido entre 0 y 3 inclusive; s'' está comprendido entre 0 y 3 inclusive.
24. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, seleccionado entre:
- la 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de butilo)-6-(4'-ilamino α -ciano-cinamato de etilo-2 hexilo)-s-triazina;
- 20 - la 2-(4'-ilamino-2-metanosulfonil-acrilonitrilo)-4-(4'-ilamino benzoato de butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina.
25. Composición cosmética o dermatológica que contiene en un medio fisiológicamente aceptable al menos un compuesto amino aril vinyl-s-triazina de fórmula (III) tal como se el definido en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24.
- 25 26. Composición según la reivindicación 25, en la que los compuestos de fórmula (III) están presentes en concentraciones que van del 0,1 al 15% en peso y más particularmente del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
27. Composición según la reivindicación 25 o 26, que comprende además el menos un agente fotoprotector orgánico y/o al menos un agente fotoprotector inorgánico activo en el UVA y/o el UVB, hidrosoluble o liposoluble o bien insoluble en los disolventes cosméticos utilizados habitualmente.
- 30 28. Composición según la reivindicación 27, en la que los agentes fotoprotectores orgánicos se seleccionan entre los antranilatos, los derivados cinámicos; los derivados de dibenzoilmetano; los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor; los derivados de triazina, los derivados de benzofenona; los derivados de β,β' -difenilacrilato; los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de bencimidazol; las imidazolininas; los derivados bis-benzoazolilo; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metilen-bis-
- 35 (hidroxifenilbenzotriazol); los derivados de benzoxazol; los polímeros filtros y siliconas filtros; los dímeros derivados de α -alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos, y sus mezclas.
29. Composición según la reivindicación 28, en la que los agentes fotoprotectores orgánicos se seleccionan entre los compuestos siguientes:
- Salicilato de etilhexilo,

- Metoxidibenzoilmetano de butilo,
 Metoxicinamato de etilhexilo,
 Octocrileno,
 Ácido fenilbencimidazolsulfónico,
- 5 Ácido tereftalilidencanforsulfónico
 Benzofenona-3,
 Benzofenona-4,
 Benzofenona-5,
 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo.
- 10 4-Metilbencilidenalcanfor,
 Fenildibencimidazoltetra-sulfonato disódico
 Anisotriazina,
 Etilhexiltriazona,
 Dietilhexil-butamidotriazona,
- 15 2,4,6-tris(4'aminobenzalmalonato de diisobutil)-s-triazina
 Tetrametilbutilfenol bis-benzotriazolil de metileno,
 Drometrisol trisiloxano,
 Polisilicona-15
 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno,
- 20 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina
 y sus mezclas.
30. Composición según la reivindicación 27, en la que los agentes fotoprotectores inorgánicos se seleccionan entre unos pigmentos o también unos nanopigmentos de óxidos metálicos revestidos o no.
- 25 31. Composición según la reivindicación 30, en la que los agentes fotoprotectores inorgánicos son unos nanopigmentos de óxido de titanio, de hierro, de zinc, de circonio o de cerio revestidos o no revestidos.
32. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 31, en la que los agentes fotoprotectores están presentes en proporciones que van del 0,01 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 30 33. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 32, que contiene además al menos un agente de bronceado y/o de oscurecimiento artificiales de la piel.
- 35 34. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 33, que contiene además al menos un adyuvante cosmético seleccionado entre los cuerpos grasos, los disolventes orgánicos, los espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, 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.