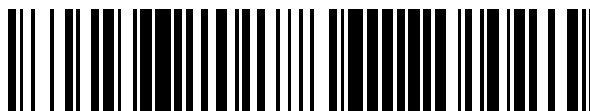


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 667**

51 Int. Cl.:

C07D 307/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011** **E 11779102 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2640713**

54 Título: **Derivados del ácido ascórbico como componentes para colorantes de oxidación**

30 Prioridad:

19.11.2010 EP 10014780

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

23.10.2014

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**BUEHLE, PHILIPP y
RUDOLPH, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 511 667 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

Derivados del ácido ascórbico como componentes para colorantes de oxidación

Es objeto de la invención la utilización de derivados especiales del ácido ascórbico para colorear una matriz, como por ejemplo piel, cabellos, uñas o productos textiles, así como su utilización como componentes para colorantes de oxidación, derivados especiales del ácido ascórbico y su producción. La presente invención hace referencia además a un método para colorear una matriz con estos derivados especiales del ácido ascórbico. Otro objeto de la invención consiste en una preparación que contiene al menos un derivado especial del ácido ascórbico, así como un método para producir una preparación de esta clase.

Actualmente se conoce una gran cantidad de colorantes para colorear matrices, como por ejemplo la piel, cabellos, uñas o productos textiles. Para ello, por ejemplo los colorantes directos pueden asociarse a la matriz y/o conformar enlaces químicos covalentes hacia la matriz. En otros procesos de coloración puede utilizarse sobre la matriz un precursor soluble del colorante durante el proceso de coloración para conformar el colorante. Asimismo, por ejemplo en el caso de la coloración por dispersión, al tratar la matriz con una dispersión de este tipo, los colorantes poco solubles o insolubles pueden difundirse hacia el interior de la matriz y eventualmente conformar un enlace covalente hacia la matriz. De este modo, la coloración de la matriz puede tener lugar de diferentes formas y conducir a un resultado diferente en cuanto al carácter del enlace y también al resultado de la coloración.

En el caso de los así llamados colorantes de oxidación, descritos entre otros en "Kosmetik und Hygiene" de Wilfried Umbach, Wiley-VCH, 2004, un componente de acoplamiento (matizador, acoplador) se hace reaccionar con un componente de desarrollo (base de oxidación, desarrollador) utilizando oxidantes, como por ejemplo peróxido de hidrógeno, sobre la matriz, así como parcialmente en la matriz, para producir un colorante. En este caso, al menos durante el proceso de coloración, son dominantes por lo general las condiciones alcalinas u oxidativas. El medio oxidativo es necesario para que el componente de desarrollo pueda ser oxidado y pueda reaccionar en una reacción de acoplamiento con el componente de acoplamiento, al menos para producir un precursor de un colorante. Por una parte, el medio alcalino sirve para desplegar el efecto oxidativo, por ejemplo del peróxido de hidrógeno y, por otra parte, sirve para abrir la estructura de la matriz, de manera que el componente de acoplamiento y/o el componente de desarrollo y/o los colorantes o sus precursores de allí resultantes puedan penetrar más profundamente en la matriz. Cuanto más profundo penetren en la matriz los componentes y/o los colorantes o sus precursores, tanto más duradera será la coloración. De manera preferente, ambos componentes contienen grupos hidroxilo o amino no sustituidos o sustituidos, preferentemente en posición orto y para en el caso del componente de desarrollo y en posición meta en el caso del componente de acoplamiento. Al formar un colorante de este tipo a partir del componente de acoplamiento y del componente de desarrollo puede tener lugar además una fijación del colorante a la matriz.

Al utilizar colorantes, en particular sintéticos, éstos pueden ser poco tolerados, en particular dentro del área de aplicación humana. Asimismo, particularmente en el caso de colorantes de oxidación, generalmente se utiliza un medio alcalino que carga en alto grado la matriz, para tratar previamente la matriz para la subsiguiente coloración y/o para favorecer el proceso de coloración durante la coloración. Del mismo modo, por lo general el medio oxidativo también se encuentra desarrollado en alto grado.

A consecuencia de ello, son necesarios colorantes o componentes para colorantes de oxidación que entre otras cosas sean bien tolerados y en particular que sean bien tolerados por la piel, los cuales se caractericen por una coloración de matrices que pueda realizarse de forma cuidadosa.

Por tanto, es objeto de la presente invención proporcionar componentes para colorantes de oxidación mejorados o al menos alternativos para colorear matrices, los cuales se caractericen en particular por un proceso de coloración que sea tolerado por la piel y por el cabello, así como cuidadoso, y por una coloración durable de las matrices.

Conforme a la invención, este objeto se alcanzará a través de lo indicado en las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes se indican formas de ejecución ventajosas.

De manera sorprendente se ha comprobado que los derivados del ácido ascórbico de la fórmula I, es decir los derivados del ácido ascórbico sustituidos en la posición 5 y/o en la posición 6, son excelentemente adecuados como componentes para colorantes de oxidación para colorear matrices. Esto aplica igualmente para los derivados análogos del ácido dehidroascórbico de la fórmula I. El ácido ascórbico, así como el ácido dehidroascórbico, en el respectivo derivado del ácido ascórbico o en el derivado del ácido dehidroascórbico, puede presentarse en forma L o en forma D, o en una mezcla de ambas formas isoméricas. Se consideran preferentes los compuestos de la fórmula I en forma L.

De este modo, como un componente para un colorante de oxidación se entiende un componente de desarrollo o un componente de acoplamiento de un colorante de oxidación. El componente de desarrollo, por lo general denominado

también como desarrollador o base de oxidación, junto con un elemento de acoplamiento, denominado por lo general también como matizador o acoplador, en un medio oxidativo y preferentemente alcalino, es transformado en un colorante de oxidación. De este modo, en una primera etapa, a través del medio oxidativo es oxidado al menos el componente de desarrollo, donde en una etapa subsiguiente la forma oxidada del componente de desarrollo reacciona con el componente de acoplamiento produciendo al menos un precursor del colorante de oxidación propiamente dicho.

De aquí en más aplican las siguientes representaciones, independientes unas de otras:

Alk representa un grupo alquilo C_1 a C_{20} de cadena recta, ramificado o cíclico,

Arl representa un grupo arilo C_6 a C_{20} no sustituido, mono- o poli-sustituido, donde como sustituyentes se comprenden OH, Alk, OAlk y NAlk₂.

Los grupos comprenden:

grupo alquilo C_1 - C_4 : metilo, etilo, propili-, iso-propilo, butilo, x-metilpropilo (x=1;2) y terc.-butilo;

grupo alquilo C_1 - C_8 : los sustituyentes del grupo alquilo C_1 - C_4 y pentilo, hexilo, heptilo, octilo, x-metilbutilo (x=1;2;3), x-metilpentilo (x=1;2;3;4), x-metilhexilo (x=1;2;3;4;5), x-etilpentilo (x=1;2;3), x-etilhexilo (x=1;2;3;4), ciclopentilo, ciclohexilo, x-metilciclopentilo (x=2;3), x-metilciclohexilo (x=2;3;4), x-dimetilciclopentilo (x=2,3;2,4;3,4), x-dimetilciclohexilo (x=2,3;2,4;2,5;3,4;3,5), x-etilciclopentilo (x=2;3) y x-etilciclohexilo (x=2;3;4);

grupo alquilo C_1 - C_{20} : los sustituyentes del grupo alquilo C_1 - C_8 y nonanilo, decanilo, undecanilo, dodecanilo, tridecanilo, tetradecanilo, pentadecanilo, hexadecanilo, heptadecanilo, octadecanilo, nonadecanilo y eicosanilo;

grupo arilo C_6 - C_{12} : bencilo, fenilo, naftilo y bifenililo,

grupo arilo C_6 - C_{14} : sustituyentes del grupo arilo C_6 - C_{12} y antrilo, fenantrilo y fenalenilo;

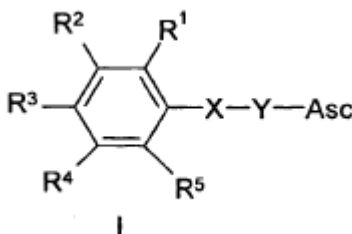
grupo arilo C_6 - C_{20} : los sustituyentes del grupo arilo C_6 - C_{14} y pirenilo, crisenilo, naftacenilo y picenilo; grupo arilo C_6 - C_{12} mono- o poli-sustituido, x-metilfenilo (x=o,m,p), x-etilfenilo (x=o,m,p), x-propilfenilo (x=o,m,p), x-isopropilfenilo (x=o,m,p), x-terc.-butilfenilo (x=o,m,p), x-metoxifenil (x=o,m,p), x-etoxifenilo (x=o,m,p), (x=o,m,p), x,y-dimetilfenilo (x=2,3;2,4;2,5;2,6;3,4;3,5), x,y-dihidroxifenilo (x=2,3;2,4;2,5;2,6;3,4;3,5), x,y-dimetoxifenilo (x=2,3;2,4;2,5;2,6;3,4;3,5), 3,4,5-trimetoxifenilo o 2,4,5-trimetilfenilo,

grupo arilo C_6 - C_{14} mono- o poli- sustituido: los sustituyentes del grupo arilo C_6 - C_{12} ,

grupo arilo C_6 - C_{20} mono- o poli- sustituido: los sustituyentes del grupo arilo C_5 - C_{14} ,

donde como otros sustituyentes en el respectivo grupo arilo pueden presentarse OH, Alk, OAlk o NAlk₂.

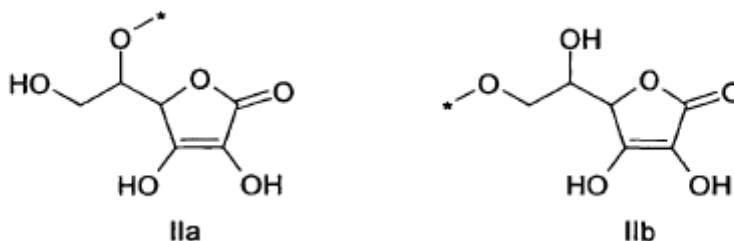
Con ello, un objeto de la presente invención consiste en la utilización de compuestos de la fórmula I



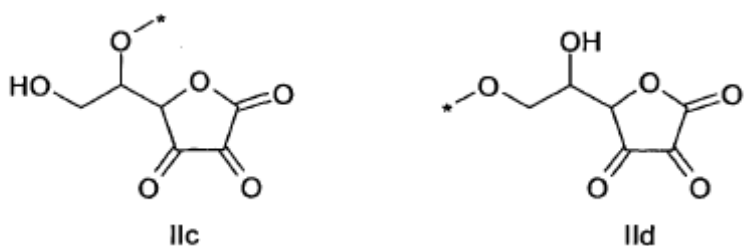
donde X representa un enlace simple o $-(CH_2)_n-[O-(CH_2)_m]_p-$, donde $0 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 20$, $0 \leq p \leq 20$ y $0 \leq n+m \cdot p \leq 20$,

donde Y representa un enlace simple o $-(C=O)-$,

donde Asc representa un radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa o IIb,



o un radical del ácido dehidroascórbico de las fórmulas IIc o IId,



donde al menos un R_1 a R_5 representa NH_2 , $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr_1$ o NAr_2 ,

- 5 donde los sustituyentes R^1 a R^5 restantes, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representan H, OH, NH_2 , Alk, OAlk, $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr_1$ o NAr_2 ,

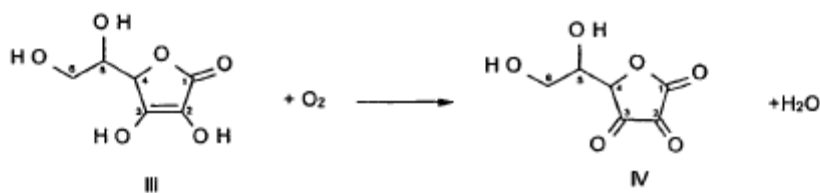
donde Alk, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo alquilo C_1 a C_{20} de cadena recta, ramificado o cíclico,

- 10 donde Ar_1 , respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo arilo C_6 a C_{20} no sustituido, mono- o poli-sustituido, el cual puede ser sustituido por OH, Alk, OAlk o $NAlk_2$,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros, incluyendo las mezclas de los mismos en cualquier proporción, como componente para un colorante de oxidación para colorear una matriz.

- 15 Los derivados especiales del ácido ascórbico se describen en la página 22 de la solicitud WO 2008/017346, por ejemplo los compuestos esterificados en la posición 5 y/o en la posición 6 del ácido ascórbico, con las subestructuras IVa, IVb y IVc. Los derivados del ácido ascórbico 4-di-n-hexilaminoácido benzoico-6-O-ascorbato (utilizado igualmente también como 4-di-n-hexilamino ácido benzoico- 6-O-ascorbato), 4-di-n-pentilamino ácido benzoico-6-O-ascorbato (utilizado igualmente también como 4-di-pentilamino ácido benzoico- 6-O-ascorbato), 4-di-(2-etilhexil)amino ácido benzoico-6-O-ascorbato o 4-di-n-octilamino ácido benzoico- 2-(3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-éster etílico o 4-di-laurilamino ácido benzoico-2-(3,4-dihidroxi- 5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-éster etílico, se describen en la solicitud WO 2009/097953. En ambos documentos se describe sin embargo una utilización de estos compuestos especiales de la fórmula I como filtro UV, los cuales pueden fijarse a una matriz.

De este modo, el ácido dehidroascórbico de la fórmula IV representa una forma oxidada del ácido ascórbico de la fórmula III, la cual puede ser reducida nuevamente a ácido ascórbico en el organismo humano.

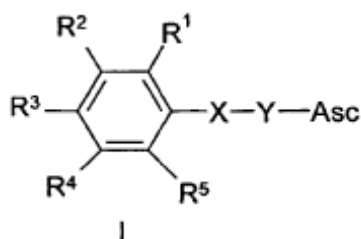


La numeración de las posiciones del ácido ascórbico, así como del ácido dehidroascórbico en las siguientes denominaciones se corresponde con lo representado en el esquema de reacción arriba mencionado.

Se entiende como una matriz un compuesto polimérico que como grupo funcional presenta al menos un grupo libre NH, NH₂, SH u OH. Entre otras cosas, debido a los grupos funcionales de la matriz, el derivado del colorante se encuentra en condiciones de asociarse a la matriz y eventualmente de conformar un enlace covalente con la matriz. Se consideran preferentes aquí las matrices que contienen proteína. Se consideran como especialmente preferentes la piel, los cabellos y/o uñas, donde los cabellos se consideran como completamente preferentes. Asimismo, se consideran igualmente adecuados los compuestos poliméricos sintéticos que presentan al menos uno de los grupos funcionales antes mencionados. Debido a esto, los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse también como componentes para colorantes de oxidación para teñir productos textiles, incluyendo fibras de materias plásticas, o de forma muy general materiales plásticos. En lo que refiere al teñido de productos textiles pueden emplearse en particular fibras que contengan lana, algodón o seda.

De manera preferente, Asc representa un radical del ácido ascórbico según la fórmula IIa o IIb, y de forma especialmente preferente representa un radical del ácido ascórbico según la fórmula IIb. Por tanto, se consideran especialmente preferentes los derivados del ácido 6-O-ascórbico. Éstos pueden presentarse en la forma D y/o en la forma L, donde la forma L se considera como especialmente preferente.

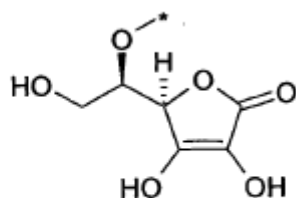
Por lo tanto, una forma de ejecución preferente consiste en la utilización de compuestos de la fórmula I



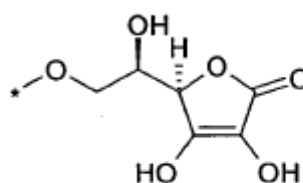
donde X representa un enlace simple o $-(CH_2)_n-[O-(CH_2)_m]_p-$, donde $0 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 20$, $0 \leq p \leq 20$ y $0 \leq n+m \cdot p \leq 20$,

donde Y representa un enlace simple o $-(C=O)-$,

donde Asc representa un radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa-1 o IIb-1,

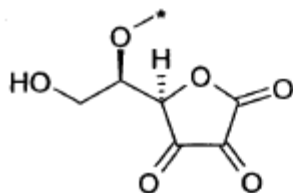


IIa-1

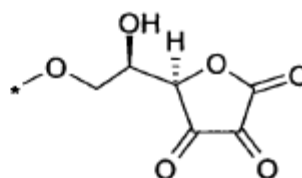


IIb-1

o un radical del ácido dehidroascórbico de las fórmulas IIc-1 o IId-1,



IIc-1



IId-1

donde al menos un R¹ a R⁵ representa NH₂, NHAik, NAlk₂, NHArl o NAr_{l2},

donde los sustituyentes R¹ a R⁵ restantes, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representan H, OH, NH₂, Alk, OAlk, NHAik, NAlk₂, NHArl o NAr_{l2},

donde Alk, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo alquilo C₁ a C₂₀ de cadena recta, ramificado o cíclico,

donde Arl, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo arilo C₆ a C₂₀ no sustituido, mono- o poli-sustituido, el cual puede ser sustituido por OH, Alk, OAlk o NAlk₂,

- 5 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros, incluyendo las mezclas de los mismos en cualquier proporción, como componente para un colorante de oxidación para colorear una matriz.

De manera preferente, Asc representa un radical del ácido ascórbico según la fórmula IIa-1 o IIb-1, y de forma especialmente preferente representa un radical del ácido ascórbico según la fórmula IIb-1.

- 10 De manera especialmente preferente Y representa -(C=O)-. Por consiguiente, los compuestos según la fórmula I son preferentemente ésteres del ácido ascórbico.

Preferentemente la variable m = 0. Preferentemente la variable p = 0. Por lo tanto, se considera preferente cuando X representa -(CH₂)_n-, donde 1 ≤ n ≤ 20 o representa un enlace simple. Se considera además preferente cuando la variable n significa 1, 2, 3 ó 4, es decir que se considera preferente que X represente -(CH₂)_n-, donde 1 ≤ n ≤ 4 o un enlace simple, donde de forma especialmente preferente representa -(CH₂)- (es decir n=1) o un enlace simple.

- 15 De manera preferente, los sustituyentes R¹ a R⁵, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representan H, Alk, OH, NH₂, NHAIk, NAlk₂, NHArI o NArI₂, de manera especialmente preferente representan H, NH₂, NHAIk, NAlk₂, NHArI o NArI₂, y de forma completamente preferente representan H o NH₂.

- 20 De manera preferente, los sustituyentes R² y R⁵, siempre que pertenezcan a los sustituyentes restantes, representan H o Alk, de forma especialmente preferente representan H. De manera especialmente preferente, el sustituyente R⁴ representa H o Alk, de forma particularmente preferente representa H.

De manera preferente, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, Alk representa un grupo alquilo C₁-C₈ de cadena recta o ramificado, o al menos parcialmente cíclico, de manera especialmente preferente representa un grupo alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificado, o representa hexilo, ciclohexilo o etilhexilo.

- 25 De manera preferente Arl representa un grupo arilo C₆ a C₂₀ no sustituido, mono- o poli-sustituido, donde como sustituyentes se comprenden OH, Alk, OAlk y NAlk₂, de forma especialmente preferente representa un grupo arilo C₆ a C₁₄ no sustituido, mono- o poli-sustituido, donde como sustituyentes se comprenden OH, Alk y OAlk, y de forma completamente preferente representa un grupo arilo C₆ a C₁₀ no sustituido, mono- o poli-sustituido, donde como sustituyentes se comprenden OH, Alk y OAlk.

- 30 Puesto que los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse como componentes para colorantes de oxidación, éstos pueden por lo tanto emplearse como componentes de acoplamiento o como componentes de desarrollo. Se considera preferente la utilización como componentes de desarrollo.

- 35 Debido a que los compuestos de la fórmula I presentan además un radical del ácido ascórbico o del ácido dehidroascórbico, el cual puede actuar como enlazador, los compuestos de la fórmula I, mediante el enlazador, pueden asociarse a la respectiva matriz y/o, mediante el enlazador, pueden conformar un enlace covalente hacia la respectiva matriz. En comparación con los componentes para colorantes de oxidación convencionales, en particular en comparación con los compuestos de desarrollo convencionales, los compuestos de la fórmula I presentan una fijación controlada a la matriz, debido a lo cual, con estos componentes para colorantes de oxidación acordes a la invención una coloración de matrices puede realizarse de forma más cuidadosa. Puesto que en el caso de los compuestos de la fórmula I se presenta adicionalmente una fijación a la respectiva matriz mediante el radical del ácido ascórbico o del ácido dehidroascórbico enlazador, puede utilizarse un medio menos alcalino, puesto que para lograr una coloración duradera ya no se necesita más un efecto de profundidad elevado de este tipo a través de un medio intensamente alcalino. La durabilidad de la coloración puede conseguirse al menos parcialmente a través de la fijación de los compuestos de la fórmula I a la matriz mediante su enlazador. Con ello, la apertura de la matriz a través de un medio intensamente alcalino y la penetración de colorantes en la matriz abierta ya no son necesarias de forma obligatoria. De este modo, eventualmente puede prescindirse de un medio alcalino. No obstante, si se utiliza al menos un medio alcalino débil, con los compuestos de la fórmula I puede entonces alcanzarse una coloración del cabello con una penetración mayor.

- 50 Utilizando sólo un radical del ácido ascórbico o del ácido dehidroascórbico como enlazador los compuestos de la fórmula I son además anfífilos, debido a lo cual la penetración de los compuestos de la fórmula I en la matriz tiene lugar con más facilidad, donde se intensifica una fijación a la matriz de al menos los compuestos de la fórmula I. Gracias a ello puede utilizarse también un medio menos alcalino durante la coloración y/o durante el tratamiento previo de la matriz, realizando la coloración de forma más cuidadosa.

Debido a los anfillos elevados y a la gran capacidad de enlace del agua de los compuestos de la fórmula I, la humedad de una matriz tratada de este modo se mejora también en alto grado. Esto conduce a propiedades mejoradas de la estructura de la matriz y a una mayor elasticidad de la matriz.

- 5 Con respecto a la matriz cabello considerada como especialmente preferente puede afirmarse que los compuestos de la fórmula I son adecuados para penetrar en la corteza del cabello a través de la cutícula del cabello, de manera que puede lograrse una coloración del cabello completa y duradera en todo el cabello. Además, los compuestos de la fórmula I mejoran la humedad del cabello a través de una excelente hidratación de la queratina del cabello. Con la humedad del cabello se mejoran en gran medida las propiedades de la estructura del cabello, en particular la elasticidad del cabello.
- 10 Los compuestos de la fórmula I pueden ser oxidados a través de un agente oxidante añadido, como por ejemplo peróxido de hidrógeno. Los compuestos de la fórmula I pueden ser oxidados también a través del propio radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa, IIb, IIa-1 ó IIb-1, a través de un radical del ácido dehidroascórbico de la fórmula IIc, IId, IIc-1 ó IId-1, a través del radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa, IIb, IIa-1 ó IIb-1, o a través de un radical del ácido dehidroascórbico de al menos otro compuesto de la fórmula I. Expresado de otro modo, de esta manera
- 15 una molécula de un compuesto de la fórmula I puede experimentar una auto-oxidación o ser oxidada a través de otra molécula de un compuesto de la fórmula I. De este modo, es posible también pensar que los compuestos de la fórmula I pueden ser utilizados como componentes de acoplamiento que oxidan otro componente de desarrollo. Al utilizar compuestos de la fórmula I puede prescindirse así eventualmente de un agente oxidante añadido de forma separada. Si se utiliza un agente de oxidación puede intensificarse la coloración.
- 20 De manera preferente, al menos un compuesto de la fórmula I puede utilizarse como componente de desarrollo. Con ello, al menos un compuesto de la fórmula I se oxida durante el proceso de coloración y la forma oxidada de al menos un compuesto de la fórmula I con al menos un componente de acoplamiento se convierte en un colorante de oxidación o en su precursor. De manera ventajosa, tiene lugar una fijación dirigida del componente de desarrollo, eventualmente antes de la oxidación, a través del radical del ácido ascórbico enlazador de la fórmula IIa, IIb, IIa-1 ó IIb-1, así como del radical del ácido dehidroascórbico de la fórmula IIc, IId, IIc-1 ó IId-1.
- 25

Especialmente en el caso de la utilización de un compuesto de la fórmula I, del modo antes descrito, o descrito como preferente, como componente de desarrollo, la fijación del enlazador Asc según la fórmula IIa, IIb, IIa-1, IIb-1 IIc, IId, IIc-1 ó IId-1 se intensifica aún más y se acelera a través de la activación oxidativa.

- 30 Al mismo tiempo, los compuestos de la fórmula I, del modo antes descrito, o descrito como preferente, son muy buenos antioxidantes debido a su derivación del ácido ascórbico. Esto se considera ventajoso, ya que los procedimientos de coloración, en particular los procesos de coloración de cabellos, se desarrollan bajo condiciones que conducen a la formación de especies de oxígeno y/o de nitrógeno y/o de carbono (por ejemplo ROS oder synonym reactive oxygen species), por ejemplo condiciones alcalinas en presencia de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno y/o peróxido de amonio. Dichas especies pueden dañar tejidos adherentes como lana, piel o
- 35 cabellos. Los antioxidantes contrarrestan este efecto.

- Otro objeto de la invención consiste en un método para colorear una matriz que en particular contiene proteína, donde en una etapa de coloración la matriz es tratada con una dispersión y/o con una solución y/o con una emulsión que presenta al menos un compuesto de la fórmula I, del modo anteriormente descrito como componente de desarrollo, donde al menos un componente de acoplamiento reacciona con al menos un compuesto de la fórmula I o eventualmente con al menos otro componente de desarrollo durante la etapa de coloración para producir un colorante de oxidación o su precursor que proporciona color a la matriz .
- 40

A continuación se describen componentes de acoplamiento y componentes de desarrollo conocidos.

- Otro objeto de la invención consiste en un método para colorear una matriz que en particular contiene proteína, donde en una etapa de coloración la matriz es tratada con una dispersión y/o con una solución y/o con una emulsión que presenta al menos un compuesto de la fórmula I, del modo anteriormente descrito como componente de acoplamiento, donde al menos un compuesto de la fórmula I reacciona con un componente de desarrollo durante la etapa de coloración para producir un colorante de oxidación o su precursor que proporciona color a la matriz . En este proceso de coloración también puede estar involucrado eventualmente al menos otro componente de acoplamiento conocido.
- 45

- 50 Eventualmente, en una etapa de pre-tratamiento, la matriz puede ser pre-tratada con un agente de pre-tratamiento para influenciar, y en particular para mejorar, el comportamiento de coloración de la misma. Un agente de pre-tratamiento de este tipo puede ser básico, ácido o neutral, puede presentar un efecto oxidativo, por ejemplo a través de la presencia de un agente de oxidación como peróxido de hidrógeno, y eventualmente puede contener agua. De manera preferente el agente de pre-tratamiento presenta NH_3 , $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ y/o H_2O_2 . Por lo general la etapa de pre-

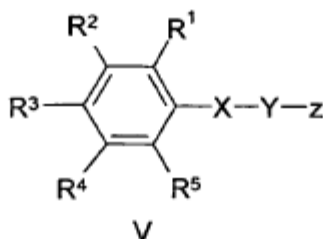
tratamiento se realiza antes de la etapa de coloración, pero sin embargo también es posible realizar de forma simultánea la etapa de pre-tratamiento y la etapa de coloración en el caso de una formulación correspondiente.

Puesto que los compuestos de la fórmula I poseen una buena capacidad de fijación y de penetración en la matriz gracias a su enlazador, el medio puede ser regulado oxidativamente y/o alcalinamente más débil por tanto no sólo durante la etapa de coloración, sino también durante la etapa de pre-tratamiento para lograr una durabilidad comparable de la coloración. Eventualmente puede prescindirse inclusive de un medio oxidativo y/o alcalino.

Otro objeto de la presente invención son nuevos compuestos de la fórmula I, del modo antes descrito, comprendiendo también las definiciones especialmente preferentes de las variables involucradas Asc, X, Y, R¹ a R⁵, con la condición de que cuando X representa un enlace simple e Y representa -(C=O)-, al menos un sustituyente R¹ a R⁵ representa NHAr₁ o NAr₁l₂.

Los compuestos de la fórmula I presentan precisamente un radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa, IIb, IIa-1 ó IIb-1 o un radical del ácido dehidroascórbico de la fórmula IIc, IId, IIc-1 ó IId-1 y un radical de un compuesto aromático de la fórmula V, del modo que se describe a continuación. A través del radical del ácido ascórbico o del radical del ácido dehidroascórbico, los compuestos de la fórmula son mejor tolerados, en particular por los seres humanos, mejorando con ello por lo general en cuanto a su tolerancia en comparación con los compuestos de la fórmula V, del modo que se describe a continuación.

Otro objeto de la presente invención consiste en un método para producir un compuesto de la fórmula I, del modo antes descrito, en donde en una etapa de esterificación un grupo COOH (Z = OH), o en una etapa de formación de éster un grupo saliente Z de un compuesto aromático de la fórmula V (Z = Cl, Br, I, O-tosilo, O-mesilo),



donde X posee el significado antes descrito,

donde Y posee el significado antes descrito,

donde Z es un grupo saliente, por ejemplo Cl, Br, I, OH, O-tosilo, O-mesilo o Z es un grupo hidroxilo,

donde los sustituyentes R¹ a R⁵ restantes poseen un significado antes descrito,

se hace reaccionar precisamente con un grupo hidroxilo en la quinta o la sexta posición del ácido ascórbico de la fórmula III o del ácido dehidroascórbico de la fórmula IV.

El ácido ascórbico de la fórmula III puede presentarse en la forma D o L, o en una mezcla de esas dos formas. Preferentemente, el ácido ascórbico de la fórmula III corresponde a la forma L.

El ácido dehidroascórbico de la fórmula IV puede presentarse en la forma D o L, o en una mezcla de esas dos formas. Preferentemente, el ácido dehidroascórbico de la fórmula IV corresponde a la forma L.

Mesilo significa metilsulfonilo.

Tosilo significa 4-toluenosulfonilo.

De este modo, el ácido ascórbico o el ácido dehidroascórbico enlazador se encuentra unido por esterificación o eterificación al compuesto aromático de la fórmula V mediante uno de sus grupos OH de la quinta y/o de la sexta posición. Por lo tanto, de acuerdo con la invención se consideran compuestos aromáticos de la fórmula V que, en el caso de que Y represente -(C=O) y Z represente OH, presentan un grupo ácido carboxílico o, en el caso de que Y represente un enlace simple, Z, presentan un grupo saliente, así como sus sales o formas activadas, como por ejemplo éster activo, cloruros de ácidos o similares.

Antes de la etapa de esterificación, en una etapa de activación, el grupo COOH del respectivo compuesto aromático de la fórmula V puede ser activado para una esterificación subsiguiente. Con este fin, a partir de un compuesto aromático de la fórmula V puede producirse un éster activo, un cloruro de ácido o similares.

- 5 Además, antes de la etapa de esterificación y eventualmente antes de la etapa de activación, al menos un grupo hidroxilo en la quinta o sexta posición del ácido ascórbico o del ácido dehidroascórbico puede ser protegido mediante un primer grupo protector. Del mismo modo, asimismo, al menos un grupo hidroxilo en la segunda o tercera posición del ácido ascórbico puede ser protegido a través de un segundo grupo protector.

Después de la etapa de esterificación puede disociarse al menos un primer y/o un segundo grupo protector, donde el primer y el segundo grupo protector pueden ser disociados bajo diferentes condiciones de reacción.

- 10 Como grupos protectores pueden emplearse los grupos protectores por lo general conocidos y utilizados con frecuencia, como por ejemplo grupos metoximetilo, bencilo, sililo o similares.

Gracias a la derivatización de los compuestos de la fórmula V con ácido ascórbico o ácido dehidroascórbico, los compuestos de la fórmula I se caracterizan además por una mayor biodegradabilidad, siendo por tanto más respetuosos con el medio ambiente que los compuestos de la fórmula V.

- 15 Otro objeto de la invención consiste en preparaciones que contienen al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico y al menos un compuesto de la fórmula I, del modo antes descrito.

- 20 La preparación, de forma adicional con respecto al vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico, puede presentar al menos un agente de pre-tratamiento para influenciar el comportamiento de coloración de la matriz a ser coloreada.

- 25 De manera preferente, la preparación se encuentra formada como sistema multicomponente, donde al menos un componente de la fórmula I, del modo antes descrito, como componente de desarrollo, al menos un componente de acoplamiento, de manera opcional un agente de pre-tratamiento, de manera opcional otro componente de desarrollo y/o al menos un agente de oxidación, están distribuidos en al menos dos componentes de la preparación. De manera preferente, un primer componente de la preparación presenta al menos un compuesto según la fórmula I y al menos un componente de acoplamiento, al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico y eventualmente al menos un agente de pre-tratamiento no oxidativo, mientras que un segundo componente de acoplamiento presenta al menos un agente de oxidación, en particular peróxido de hidrógeno.

- 30 Otro objeto de la presente invención consiste en un método para producir una preparación, del modo antes descrito, donde al menos un compuesto según la fórmula I, del modo antes descrito, es mezclado, en particular dispersado y/o emulsionado, y/o disuelto con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico y eventualmente con adyuvantes y/o agentes de carga.

- 35 Asimismo, para poder efectuar por ejemplo otros ajustes del color, los componentes de la fórmula I pueden ser combinados como componentes previamente conocidos para coloración por oxidación.

- 40 Los componentes para colorantes de oxidación del tipo desarrollador considerados como adecuados son la p-fenilendiamina y sus derivados. Las p-fenilendiaminas consideradas como adecuadas se seleccionan de uno o más compuestos del grupo constituido por p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-p-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)anilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-2-cloroanilina, 2-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-fluor-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(2-hidroxipropil)-p-fenilendiamina, 2-hidroximetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N-etil-N-2-hidroxietil-p-fenilendiamina, N-(2,3-dihidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(2-hidroxietiloxi)-p-fenilendiamina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina, 2-(2-acetilaminoetiloxi)-p-fenilendiamina, N-(2-metoxietil)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano, así como de sus sales fisiológicamente aceptables. Otros derivados de p-fenilendiamina considerados como adecuados son seleccionados de al menos un compuesto del grupo p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxietil)-p-fenilendiamina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina, así como de las sales fisiológicamente aceptables de esos compuestos.
- 50

Como otros componentes del desarrollador adecuados pueden utilizarse compuestos que contienen al menos dos núcleos aromáticos que pueden estar sustituidos con grupos amino y/o hidroxilo. Otros componentes del

desarrollador considerados como adecuados se seleccionan en particular de al menos un compuesto del grupo constituido por N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)tetra-metilendiamina, N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-(metilamino)fenil)tetrametilendiamina, N,N'-dietil-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, N,N'-bis-(2-hidroxi-5-aminobencil)piperazina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, así como de sus sales fisiológicamente aceptables. Otros componentes del desarrollador de dos núcleos considerados como adecuados se seleccionan de N,N-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diaminopropan-2-ol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, 1,10-bis-(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano o de una de las sales fisiológicamente aceptables de esos compuestos.

Puede ser posible además utilizar como componente del desarrollador un derivado de p-aminofenol o una de sus sales fisiológicamente aceptables. Se consideran p-aminofenoles preferentes el p-aminofenol, N-metilp-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorfenol, 2-hidroximetilamino-4-aminofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-(2-hidroxietoxi)-fenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(2-hidroxietil-aminometil)fenol, 4-amino-2-(1,2-dihidroxietil)fenol, 4-amino-2-fluorfenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietilaminometil)-fenol, así como sus sales fisiológicamente aceptables. Se consideran compuestos especialmente preferentes el p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(1,2-dihidroxietil)fenol y 4-amino-2-(dietilaminometil)fenol.

El componente del desarrollador puede ser seleccionado además de o-aminofenol y sus derivados, como por ejemplo 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-5-metilfenol o 2-amino-4-clorofenol. Asimismo, el componente del desarrollador puede seleccionarse de componentes del desarrollador heterocíclicos, como por ejemplo de derivados de pirimidina, derivados de pirazol, derivados de pirazolopirimidina, así como de sus sales fisiológicamente aceptables. Los derivados de pirimidina considerados como preferentes son en particular los compuestos 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina. Otros derivados de pirazol considerados preferentes son los compuestos seleccionados entre 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-t-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-t-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, así como sus sales fisiológicamente aceptables, sin embargo en particular 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)pirazol. Como pirazolopirimidinas son particularmente adecuadas las pirazolo[1,5-a]pirimidinas, donde las pirazolo[1,5-a]pirimidinas consideradas preferentes se seleccionan de pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5-dimetil-pirazo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, 2-(7-aminopirazo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, 2-[(3-aminopirazo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, 2-[(7-aminopirazo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina, así como de sus sales fisiológicamente aceptables y sus formas tautoméricas.

Otros componentes del desarrollador adecuados se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxietil)-p-fenilendiamina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, N,M-bis-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, 1,10-bis-(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano, p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(1,2-dihidroxietil)fenol y 4-amino-2-(dietilaminometil)fenol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, así como de las sales fisiológicamente aceptables de esos compuestos. Otros componentes del desarrollador adecuados son la p-toluilendiamina, 2-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, y/o 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, así como sus sales fisiológicamente aceptables.

Los componentes del desarrollador, de manera preferente, se emplean en una cantidad de 0,0001 a 10 % en peso, preferentemente de 0,001 a 5 % en peso, respectivamente referido a la preparación o componentes de la preparación listos para ser utilizados.

Los componentes para colorantes de oxidación del tipo del acoplador considerados como adecuados se seleccionan preferentemente de m-aminofenol y/o sus derivados, m-diaminobenceno y/o sus derivados, o-diaminobenceno y/o sus derivados, o-aminofenol y/o sus derivados, derivados de naftalina con al menos un grupo hidroxilo, di-, así como tri-hidroxibenceno y/o sus derivados, derivados de piridina, derivados de pirimidina, derivados de monohidroxiindol

y/o derivados de monoaminoindol, derivados de monohidroxiindolina y/o derivados de monoaminoindolina, derivados de pirazolona, como por ejemplo 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, derivados de morfolina, como por ejemplo 6-hidroxibenzomorfolina o 6-aminobenzomorfolina, derivados de quinoxalina, como por ejemplo 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, y/o de mezclas de dos o más compuestos de esas clases.

- 5 Otros componentes del acoplador que pueden utilizarse, como los m-aminofenoles o sus derivados, preferentemente se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6- dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4- metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-dietilaminofenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamitio)benceno, 3-etilamino-4-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol y de sus sales fisiológicamente aceptables.

- 15 Otros componentes del acoplador que pueden utilizarse, como por ejemplo los 3-diaminobencenos o sus derivados, preferentemente se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por m-fenilendiamina, 2-(2,4-diaminofenoxi) etanol, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno 1,3-bis(2,4-diaminofenil)propano, 2,6-bis(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-2-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2- hidroxietil)amino]-4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil]amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)- 5-metilfenilamina, 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)aminobenceno y sus sales fisiológicamente aceptables.

- 20 Otros componentes del acoplador que pueden utilizarse, como por ejemplo o-diaminobencenos o sus derivados, preferentemente se seleccionan del grupo constituido por 3,4-diamino ácido benzoico y 2,3- diamino-1-metilbenceno y sus sales fisiológicamente aceptables.

Otros componentes del acoplador que pueden utilizarse, como por ejemplo di-, así como tri-hidroxibencenos y sus derivados, se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por resorcina, resorcina monometil éter, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-cloro resorcina, 4-cloro resorcina, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenceno.

- 25 Otros componentes del acoplador que pueden utilizarse, como por ejemplo derivados de piridina, se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 3,5-diamino-2,6-dimeto-xipiridina, 3,4-diaminopiridina, 2-(2-metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 2-(4'-metoxifenil)amino-3-aminopiridina y sus sales fisiológicamente aceptables.

Los derivados de naftalina con al menos un grupo hidroxil considerados adecuados como componentes del acoplador se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil- 1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,3-dihidroxi-naftalina, 1,5-dihidroxi-naftalina, 1,6-dihidroxi-naftalina, 1,7-dihidroxi-naftalina, 1,8-dihidroxi-naftalina, 2,7-dihidroxi-naftalina y 2,3-dihidroxi-naftalina.

- 35 Los derivados de indol considerados adecuados como componente del acoplador se seleccionan de 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol y de sus sales fisiológicamente aceptables.

Los derivados de indolina considerados adecuados como componente del acoplador se seleccionan preferentemente de 4-hidroxiindolina, 6-hidroxiindolina y 7-hidroxiindolina y de sus sales fisiológicamente aceptables.

- 40 Los derivados de pirimidina adecuados como componente del acoplador se seleccionan de al menos un compuesto del grupo constituido por 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxi 2-metilpirimidina y de sus sales fisiológicamente aceptables.

- 45 Los componentes del acoplador considerados como adecuados se seleccionan entre 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3-amino- 2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)-amino- 2-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 2-aminofenol, 3-fenilendiamina, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2-hidroxietilamino) benceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenil) propano, 2,6-bis(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil} amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietilamino)-2-metoxi-5-metilfenil]amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]- 4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil]amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)-5-metilfenilamina, 1-amino-3-bis-(2-hidroxietil)aminobenceno, resorcina, 2-metilresorcina, 4-clororesorcina, 1,2,4-trihidroxibenceno, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftalina, 2,7-dihidroxi-naftalina, 1,7-dihidroxi-naftalina, 1,8-dihidroxi-naftalina, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol, 7-hidroxiindol, 4- hidroxindolina, 6-hidroxiindolina, 7-hidroxiindolina o mezclas de esos compuestos, o sus sales fisiológicamente aceptables. Se

consideran especialmente preferentes la resorcina, 2-metilresorcina, 5-amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino) benceno, 2-amino-3-hidroxipiridina y 1-naftol, así como una de sus sales fisiológicamente aceptables.

5 Los componentes del acoplador, de manera preferente, se emplean en una cantidad de 0,0001 a 10 % en peso, preferentemente de 0,001 a 5 % en peso, respectivamente referido a la preparación o componentes de la preparación listos para ser utilizados.

10 Las preparaciones consisten por lo general en preparaciones para una aplicación en productos textiles o para una aplicación en la piel y cabellos de seres humano y animales, de forma especialmente preferente para una aplicación en el cabello. A modo de ejemplo pueden mencionarse formulaciones o productos medicinales cosméticos o dermatológicos. En ese caso las preparaciones contienen un vehículo cosméticamente o dermatológicamente adecuado y, según el perfil de propiedades deseado, contienen de modo opcional otros ingredientes adecuados. Si se tratase de preparaciones farmacéuticas, entonces las preparaciones contienen un vehículo farmacéutico aceptable y opcionalmente otros componentes activos farmacéuticos.

15 En el sentido de la presente invención, tópicamente aplicable significa que la preparación se aplica de forma externa y local, es decir que la preparación por ejemplo debe ser adecuada para poder ser aplicada sobre la piel.

En el sentido de la presente invención, junto con el término preparación se utilizan con el mismo significado también los términos agente o formulación.

20 Las preparaciones pueden comprender o contener los componentes necesarios y opcionales mencionados, o esencialmente pueden estar compuestas por los mismos. Todos los compuestos o componentes que pueden utilizarse en las preparaciones son conocidos y pueden adquirirse en el comercio, o pueden ser sintetizados mediante procedimientos conocidos.

En las reivindicaciones se revelan otras combinaciones preferentes de las formas de ejecución.

25 Es también objeto de la invención un método para producir una preparación, del modo antes descrito, donde al menos un compuesto según la fórmula I, del modo antes descrito o descrito como preferente, es mezclado con un vehículo y eventualmente con otros componentes activos o adyuvantes. En la siguiente parte se describen en detalle vehículos, así como componentes activos o adyuvantes adecuados.

30 En las formas de ejecución preferentes al menos un compuesto según la fórmula I se utiliza con los sustituyentes definidos o indicados como preferentes o con los compuestos individuales preferentes, en particular con los compuestos 1a, 1b, 1c ó 1d; en las preparaciones según la invención por lo general en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, preferentemente en cantidades de 0,1 % en peso a 5 % en peso, y de forma especialmente preferente en cantidades de 0,5 a 2 % en peso. De este modo, para el experto no se presentan dificultades al tener que seleccionar las cantidades del modo correspondiente en función del efecto buscado con la preparación.

35 En las preparaciones descritas, las cuales conforme a la invención contienen al menos un compuesto según la fórmula I, pueden estar contenidos también pigmentos colorantes, donde la estructura de la capa de los pigmentos no se encuentra limitada.

Preferentemente, en el caso de una utilización del 0,5 a 5 % en peso, el pigmento colorante debe ser del color de la piel o pardusco. El experto puede seleccionar con facilidad un pigmento correspondiente.

40 Junto con los compuestos según la fórmula I, así como eventualmente con otros ingredientes, las preparaciones pueden contener otros filtros UV orgánicos, los así llamados filtros de protección solar hidrófilos o lipófilos que son efectivos dentro del rango UVA y/o dentro del rango UVB y/o dentro del rango IR y/o dentro del rango VIS (absorbedor). Estas sustancias pueden seleccionarse en particular entre los derivados del ácido cinámico, derivados del ácido salicílico, derivados del alcanfor, derivados de triazina, derivados de β , β - difenil acrilato, derivados del ácido p-aminobenzoico, así como entre filtros de polímeros y filtros de silicona, los cuales se describen en la solicitud WO- 93/04665. Otros ejemplos de filtros UV orgánicos, así como también inorgánicos, se indican en las solicitudes de patente EP-A 0 487 404, así como WO2009/077356. A continuación, los filtros UV mencionados se denominan en su mayoría según la nomenclatura INCI.

Se consideran adecuados en particular para una combinación:

50 ácido amino parabenzoico y sus derivados: PABA, etil PABA, etil dihidroxipropil PABA, etilhexil dimetil PABA, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Escalol 507" de la empresa ISP, Glyceryl PABA, PEG-25 PABA, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul P25" de la empresa BASF.

Salicilatos: homosalatos, comercializados bajo el nombre "Eusolex HMS" de la empresa Merck; etilhexil salicilatos, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Neo Heliopan OS" de la empresa Symrise, dipropilenglicol salicilatos, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Dipsal" de la empresa Scher, TEA salicilatos, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Neo Heliopan TS" de la empresa Symrise.

- 5 Derivados de β , β - difenil acrilatos: Octocrylene, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Eusolex® OCR" de la empresa Merck, "Uvinul N539" de la empresa BASF, Etocrylene, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul N35" de la empresa BASF.

- 10 Derivados de benzofenona: benzofenona-1, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul 400"; benzofenona-2, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul D50" ; benzofenona-3 u oxibenzona, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul M40"; benzofenona-4, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul MS40" ; benzofenona-9, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul DS-49" de la empresa BASF, benzofenona-5, benzofenona-6, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Helisorb 11" de la empresa Norquay, benzofenona-8, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Spectra-Sorb UV-24" de la empresa American Cyanamid, benzofenona-12 n-hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoilo) benzoatos o 2- hidrox-4-metoxibenzofenona, comercializado por la empresa Merck, Darmstadt bajo el nombre Eusolex® 4360.

- 20 Derivados de benciliden-alcanfor: 3-bencilideno alcanfor, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Mexoryl SD" de la empresa Chimex, 4-metilbencilideno alcanfor, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Eusolex 6300" de la empresa Merck, bencilideno alcanfor ácido sulfónico, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Mexoryl SL" de la empresa Chimex, metosulfatos de alcanfor benzalconio, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Mexoryl SO" de la empresa Chimex, tereftalideno-dialcanfor ácido sulfónico, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Mexoryl SX" de la empresa Chimex, poliacrilamidometilbencilideno alcanfor, comercializado bajo el nombre "Mexoryl SW" de la empresa Chimex.

- 25 Derivados de fenil benzimidazol: fenil benzimidazol ácido sulfónico, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Eusolex 232" de la empresa Merck, disodio fenil dibenzimidazol tetrasulfonato, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Neo Heliopan AP" de la empresa Symrise.

Derivados de fenil benzotriazol: drometrizol trisiloxano comercializado por ejemplo bajo el nombre "Silatrizole" de la empresa Rhodia Chimie, tetrametilbutilfenol de metilen-bis-(benzotriazolilo) en forma sólida, comercializado por ejemplo bajo el nombre "MIXXIM BB/100" de la empresa Fairmount Chemical, o en forma micronizada en dispersión acuosa, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Tinosorb M" de la empresa Ciba Specialty Chemicals.

- 30 Derivados de triazina: etilhexiltriazona, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvinul T150" de la empresa BASF, dietilhexilbutamidotriazona, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Uvasorb HEB" de la empresa Sigma 3V, 2,4,6-tris(diisobutil 4'-aminobenzalmonato)-s-triazina o 2,4,6-tris-(bifenil)-1,3,5-triazina.

Derivados de antranilina: mentil antranilato, comercializado por ejemplo bajo el nombre "Neo Heliopan MA" de la empresa Symrise.

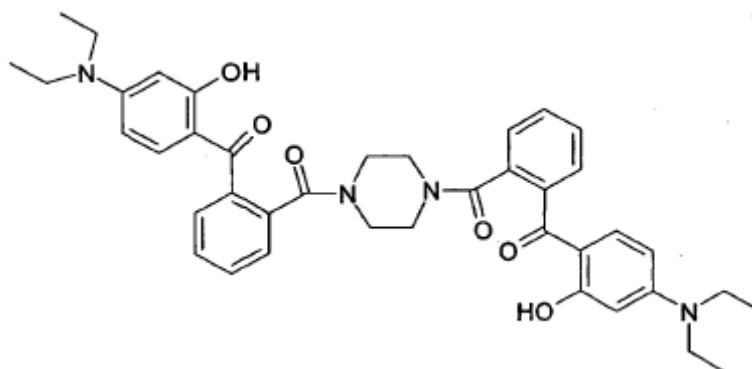
- 35 Derivados de imidazol: etil hexil dimetoxi bencilideno dioxoimidazolina propionato.

Derivados de benzalmonato: poliorganosiloxano conteniendo grupos benzalmonato funcionales, como por ejemplo polisilicona-15, comercializado por ejemplo bajo el nombre "PARSOL SLX" por la empresa Hoffmann Laroche.

Derivados de 4,4-diarilbutadieno: 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

- 40 Derivados de benzoxazoles: 2,4-bis[5-(1-dimetilpropil)benzoxazol-2-il(4-fenil) imino]-6-(2-etilhexil)imino- 1,3,5-triazina, comercializado por ejemplo bajo el nombre Uvasorb K2A de la empresa Sigma 3V y mezclas que contienen este compuesto.

Derivados de piperazina, como por ejemplo el compuesto



Los compuestos que figuran en la lista deben considerarse sólo como ejemplos. Naturalmente pueden utilizarse también otros filtros UV.

Las sustancias orgánicas de protección UV se seleccionan preferentemente de la siguiente lista:

- 5 etilhexil salicilatos, fenilbenzimidazole ácido sulfónico, benzofenona-3, benzofenona-4, benzofenona-5, n-hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato, 4-metilbencilidene alcanfor, tereftalideno dialcanfor ácido sulfónico, disodio fenildibenzimidazol tetrasulfonato, metilene-bis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol, etilhexil triazona, dietilhexil butamido triazona, drometrizol trisiloxano, polisilicona-15, 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)- 4,4-difenilbutadieno, 2,4-bis[5-1 (dimetilpropil)benzoxazol-2-il(4-fenil) imino]-6-(2-etilhexil)imino-1,3,5-triazina y mezclas de los mismos.

- 10 Estos filtros UV orgánicos se incorporan en las formulaciones generalmente en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, preferentemente en una cantidad de 1 % en peso- 10 % en peso.

Las preparaciones, junto con los compuestos de la fórmula I, así como eventualmente otros filtros UV orgánicos, del modo antes descrito, pueden contener otros filtros UV inorgánicos, los así llamados filtros UV particulados.

- 15 Estas combinaciones con filtros UV particulados son posibles tanto como polvo, así como también como dispersión o pasta de los siguientes tipos:

Se consideran preferentes tanto aquellos del grupo constituido por dióxido de titanio, como por ejemplo dióxido de titanio revestido (por ejemplo Eusolex® T- 2000, Eusolex®T-AQUA, Eusolex®T-AVO, Eusolex®T-OLEO), óxido de cinc (por ejemplo Sachtotec®), óxido de hierro o también óxido de cerio y/u óxido de circonio.

- 20 Son posibles también combinaciones con dióxido de titanio u óxido de cinc de pigmentación, donde el tamaño de las partículas de estos pigmentos es mayor o igual a 200 nm, por ejemplo Hombitan® FG o Hombitan® FF-Pharma.

- 25 Asimismo, puede considerarse preferente que las preparaciones contengan filtros UV inorgánicos que posteriormente fueron tratados a través de los métodos convencionales, como se describe por ejemplo en Cosmetics & Toiletries, febrero de 1990, vol. 105, pp. 53-64. Pueden seleccionarse uno o más de los siguientes componentes para un tratamiento posterior: amino ácidos, cera de abejas, ácidos grasos, alcoholes de ácidos grasos, tensoactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de sodio, potasio, cinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, polietilenos, siliconas, proteínas (en particular colágeno o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, dióxido de aluminio, otros óxidos de metal, fosfatos, como hexametafosfato de sodio o glicerina.

Los filtros UV particulados a ser utilizados que se consideran preferentes son:

- 30 - óxidos de titanio no tratado, como por ejemplo los productos Microtitanium Dioxide MT 500 B de la empresa Tayca; Titandioxd P25 de la empresa Degussa,

- dióxidos de titanio micronizados con tratamiento posterior, con dióxido de aluminio y dióxido de silicio, tratamiento posterior, como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 SA de la empresa Tayca; o el producto "Tioveil Fin" de la empresa Uniqema,

- 35 - dióxidos de titanio micronizados con tratamiento posterior con dióxido de aluminio y/o estearato/laurato de aluminio, tratamiento posterior como por ejemplo Microtitanium Dioxide MT 100 T de la empresa Tayca, Eusolex T-2000 de la empresa Merck,

- dióxidos de titanio micronizados con tratamiento posterior con óxido de hierro y/o estearato de hierro, tratamiento posterior como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 F" de la empresa Tayca,

- dióxidos de titanio micronizados con tratamiento posterior con óxido de silicio, óxido de aluminio y silicona, tratamiento posterior como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS" de la empresa Tayca,

- 5 - dióxidos de titanio micronizados con tratamiento posterior con hexametáfosfato de sodio, tratamiento posterior como por ejemplo el producto "Microtitanium Dioxide MT 150 W" de la empresa Tayca.

Los dióxidos de titanio micronizados tratados a ser utilizados para la combinación también pueden ser tratados posteriormente con:

- octiltrimetoxisilano; como por ejemplo el producto Tego Sun T 805 de la empresa Degussa,

- 10 - dióxido de silicio; como por ejemplo el producto Parsol T-X de la empresa DSM,

- óxido de aluminio y ácido esteárico; como por ejemplo el producto UV-Titan M160 de la empresa Sachtleben,

- aluminio y glicerina; como por ejemplo el producto UV-Titan de la empresa Sachtleben,

- aluminio y aceites de glicerina; como por ejemplo el producto UV-Titan M262 de la empresa Sachtleben,

- hexametáfosfato de sodio y polivinilpirrolidona,

- 15 - polidimetilsiloxano, como por ejemplo el producto 70250 Cardre UF TiO₂Si₃" de la empresa Cardre,

- polidimetilhidrogensiloxano, como por ejemplo el producto Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic" de la empresa Color Techniques.

También puede ser ventajosa la combinación con los siguientes productos:

- 20 - óxidos de cinc no tratados, como por ejemplo el producto Z-Cote de la empresa BASF (Sunsmart), Nanox de la empresa Elementis

- óxidos de cinc con tratamiento posterior, como por ejemplo los siguientes productos:

+ "Zinc Oxide CS-5" de la empresa Toshiba (ZnO tratado posteriormente con polimetilhidrogenosiloxano)

+ Nanogard Zinc Oxide FN de la empresa Nanophase Technologies

- 25 + "SPD-Z1" de la empresa Shin-Etsu (ZnO tratado posteriormente con un acrilpolímero injertado con silicona, dispersado en ciclodimetilsiloxano

+ "Escalol Z100" de la empresa ISP (dióxido de aluminio, ZnO tratado posteriormente, dispersado en una mezcla de copolímeros de etilhexil metoxycinamato/ PVP hexadeceno/meticona)

+ "Fuji ZNO-SMS-10" de la empresa Fuji Pigment (ZnO tratado posteriormente con dióxido de silicio y polimetilsilsequioxano);

- 30 + micropigmento de óxido de cerio no tratado, por ejemplo con la denominación "Colloidal Cerium Oxide" de la empresa Rhone Poulenc

+ óxidos de hierro no tratados y/o tratados posteriormente con la denominación Nanogar de la empresa Arnaud.

Pueden emplearse por ejemplo también mezclas de diferentes óxidos de metal, como por ejemplo dióxido de titanio y óxido de cerio con y sin tratamiento posterior, como por ejemplo el producto Sunveil A de la empresa Ikeda.

- 35 Pueden utilizarse también mezclas de óxido de aluminio, dióxido de silicio y dióxido de titanio tratado posteriormente con silicona. Pueden emplearse mezclas de óxido de cinc, como por ejemplo el producto UV-Titan M261 de la empresa Sachtleben en combinación con los agentes de protección UV acordes a la invención.

Estos filtros UV inorgánicos se incorporan en las preparaciones generalmente en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, preferentemente en una cantidad de 2 % en peso- 10 % en peso.

El efecto de protección contra influencias nocivas de la radiación UV puede optimizarse combinando uno o varios de los compuestos mencionados con efecto de filtro UV.

Todos los filtros UV mencionados pueden utilizarse también en forma encapsulada. Se considera particularmente ventajoso utilizar filtros UV orgánicos en forma encapsulada. Por lo tanto, puede considerarse como preferente que uno o varios de los filtros UV mencionados se presenten en forma de cápsulas. Es ventajoso que las cápsulas sean tan pequeñas que no puedan observarse a simple vista. Para lograr los efectos antes mencionados es necesario además que las cápsulas sean lo suficientemente estables y que no liberen el componente activo encapsulado (filtro UV) en el entorno o sólo lo hagan de forma mínima.

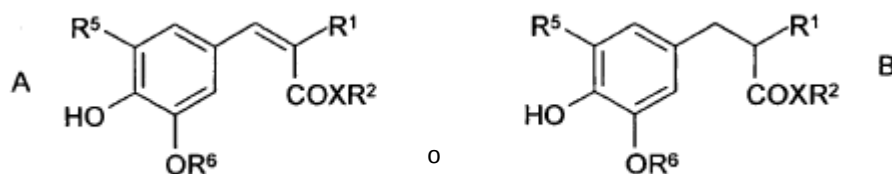
Las preparaciones preferentes pueden contener también al menos otro componente activo cosmético, por ejemplo seleccionado de los antioxidantes, componentes activos contra el envejecimiento, componentes activos anti-celulitis, sustancias autobronceadoras, componentes activos para aclarar la piel o vitaminas.

Asimismo, las sustancias colorantes acordes a la invención pueden combinarse con todos los componentes activos y adyuvantes, tal como se muestra esquemáticamente en una lista en la solicitud WO2009/09819. Estas sustancias pertenecen en particular a las categorías de utilización allí indicadas "Hidratantes y Humectantes", "Agentes descamantes", "Agentes para mejorar la función de barrera", "Agentes de despigmentantes", "Antioxidantes", "Agentes dermorelajantes o dermo-descontracturantes", "Agentes anti-glicación", "Agentes para estimular la síntesis de macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas, y/ o para prevenir su degradación", "Agentes para estimular la proliferación de fibroblastos o queratinocitos y/o la diferenciación de queratinocitos", "Agentes para promover la maduración la capa córnea", "inhibidores de la óxido nítrico sintasa (NO-sintasa)", "Antagonistas del receptor de benziodiacepínico periférico (PBR, por sus siglas en inglés)", "Agentes para aumentar la actividad de las glándulas sebáceas", "Agentes para la estimulación del metabolismo energético de las células", "Agentes tensores", "Agentes reestructurantes de la grasa", "Agentes adelgazantes", "Agentes para promover la microcirculación cutánea", "Calmantes o anti-irritantes", "Agentes sebo-reguladores o anti-seborreicos", "Astringentes", "Agentes cicatrizantes", "Agentes anti-inflamatorios", "Agentes anti-acné".

El efecto de protección de las preparaciones contra el estrés oxidativo, así como contra la influencia de radicales, puede por tanto mejorarse si las preparaciones contienen uno o varios antioxidantes, donde para el experto no es dificultoso seleccionar antioxidantes que actúen de forma adecuada con rapidez o con un retardo de tiempo.

Existen muchas sustancias conocidas por publicaciones y probadas que pueden utilizarse como antioxidantes, por ejemplo aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptofano) y sus derivados, imidazoles, (por ejemplo ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotinoide, caroteno (por ejemplo α -caroteno, β -caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipoico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipoico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo y laurilo, palmitoilo, oleilo, Y-linoleilo, colesterilo y glicerilo), así como sus sales, tioldipropionato de dilaurilo, tioldipropionato de distearilo, ácido tioldipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales), así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo butionina sulfoximina, homocisteína sulfoximina, butionina sulfona, penta-, hexa-, heptationina sulfoximina) en dosis tolerables muy reducidas (por ejemplo pmol hasta μ mol/kg), además (metal-) quelantes, (por ejemplo α -ácidos grasos hidroxil, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), α -ácidos hidroxil (por ejemplo ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados, vitamina C y derivados (por ejemplo palmitato de ascorbilo, fosfato de magnesio ascorbilo, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (por ejemplo vitamina A-palmitato), así como benzoato de coniferilo de la resina benzoe, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfurilideno glucitol, carnosina, butil hidroxitolueno, butil hidroxianisol, ácido nordihidroguaiarético, trihidroxibutirofenona, quercitina, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo seleniometionina), estilbeno y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno).

Son antioxidantes adecuados también los compuestos de las fórmulas A o B



en donde

R¹ puede seleccionarse del grupo -C(O)CH₃, -CO₂R³, -C(O)NH₂ y -C(O)N(R⁴)₂,

X representa O o NH,

R² representa un alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de C,

R³ representa un alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de C,

5 R⁴, respectivamente independiente uno con respecto a otro, representa H o alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C,

R⁵ representa H o alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, o alcoxi lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C y

10 R⁶ representa alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, preferentemente derivados del 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-ácido malónico y/o 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-ácido malónico, de forma especialmente preferente 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-ácido malónico-bis-(2-etilhexil)éster (por ejemplo Oxyne® ST Liquid) y/o 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-ácido malónico-bis-(2-etilhexil)éster (por ejemplo RonaCare® AP). Se considera además preferente la combinación con 2-(4-hidroxi-3-metoxibenciliden)-ácido malónico-bis-isopropil éster, así como con 2-(4-hidroxi-3-metoxibencil)- ácido malónico-bis-isopropil éster (hydrogenated diisopropyl vanilidene malonate).
15 Lo mismo aplica para bis-etil ésteres correspondientes.

Las mezclas de antioxidantes son igualmente adecuadas para la utilización en las preparaciones cosméticas acordes a la invención. Por ejemplo, mezclas conocidas y comerciales son las que contienen como ingrediente activo lecitina, L-(+)-palmitato de ascorbilo y ácido cítrico, tocoferoles naturales, L-(+)-palmitato de ascorbilo, L-(+)-ácido ascórbico y ácido cítrico (por ejemplo Oxyne® K LIQUID), extractos de tocoferol de fuentes naturales, L-(+)-palmitato de ascorbilo, L-(+)-ácido ascórbico y ácido cítrico (por ejemplo Oxyne® L LIQUID), DL-α-tocoferol, L-(+)-palmitato de ascorbilo, ácido cítrico y lecitina (por ejemplo Oxyne® LM) o butilhidroxitolueno (BHT), L-(+)-palmitato de ascorbilo y ácido cítrico (por ejemplo Oxyne® 2004). Los antioxidantes de este tipo se utilizan con los compuestos acordes a la invención en las composiciones de esta clase, por lo general en relaciones de porcentaje en peso que se ubican dentro del rango de 1000:1 a 1:1000, preferentemente en relaciones de porcentaje en peso de 100:1 a 1:100.

Entre los fenoles que pueden utilizarse conforme a la invención los polifenoles que se presentan parcialmente como sustancias naturales se consideran especialmente interesantes para aplicaciones dentro del área farmacéutica, cosmética o relacionada con los alimentos. Por ejemplo, los flavonoides o bioflavonoides, conocidos principalmente como pigmentos vegetales, presentan con frecuencia un potencial antioxidante. Los efectos del modelo de sustitución de mono- y dihidroxiflavonas fueron estudiados por K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108. En dicha publicación se observó que las dihidroxiflavonas con un grupo OH, junto con la función cetónica o grupos OH en la posición 3'4'- ó 6,7- ó 7,8, presentan propiedades antioxidantes, mientras que otras mono- y dihidroxiflavonas parcialmente no presentan propiedades antioxidantes.

35 Con frecuencia se menciona como antioxidante particularmente activo a la quercetina (cianidanol, cianidenolona 1522, meletina, soforetina, ericina, 3,3',4',5,7-pentahidroxiflavona) (por ejemplo C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 2(4), 152-159). K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. Soffers e I.M.C.M. Rietjens; Free Radical Biology&Medicine 2001, 31 (7), 869-881 investigan la dependencia del pH del efecto antioxidante de hidroxiflavonas. En todo el rango de pH, la quercetina muestra la actividad más elevada de las estructuras analizadas.

Los componentes activos contra el envejecimiento consideradas como adecuados, en particular para preparaciones para el cuidado de la piel, son preferentemente los así llamados solutos compatibles. Éstos consisten en sustancias que participan en la osmorregulación de vegetales o microorganismos y que pueden ser aisladas de esos organismos. El concepto general solutos compatibles abarca también los osmolitos descritos en la solicitud de patente alemana DE-A-10133202. Son por ejemplo osmolitos adecuados los polioles, compuestos de metilamina y aminoácidos, así como respectivamente sus precursores. En el sentido de la solicitud de patente alemana DE-A-10133202 se entienden como osmolitos en particular las sustancias del grupo de los polioles, como por ejemplo mio-
45 inositol, manitol o sorbitol y/o una o más sustancias osmolíticamente activas de las que se indican a continuación: taurina, colina, betaína, fosforilcolina, glicerofosforilcolina, glutamina, glicina, α-alanina, glutamato, aspartato, prolina y taurina. Los precursores de estas sustancias son por ejemplo glucosa, polímeros de glucosa, fosfatidilcolina, fosfatidilinositol, fosfatos orgánicos, proteínas, péptidos y ácidos de poliamina. Los precursores son por ejemplo compuestos que se convierten en osmolitos a través de etapas metabólicas.

- De manera preferente, de acuerdo con la invención, como solutos compatibles se utilizan sustancias seleccionadas del grupo compuesto por ácidos pirimidincarboxílicos (como ectoína e hidroxiectoína), prolina, betaína, glutamina, difosfoglicerato cíclico, N-acetilornitina, trimetilamina-N-óxido di-mio-inositol-fosfato (DIP), 2,3-difosfoglicerato cíclico (cDPG), 1,1- diglicerina-fosfato (DGP), β -manosilglicerato (firoin), β - manosilgliceramida (firoin-A) o/y di-manosil-diinositolfosfato (DMIP) o un isómero óptico, derivado, por ejemplo un ácido, una sal o éster de esos compuestos o combinaciones de los mismos.
- Entre los ácidos pirimidincarboxílicos pueden mencionarse en particular la ectoína ((S)-1,4,5,6-tetrahidro-2-metil-4-ácido pirimidincarboxílico) e hidroxiectoína ((S,S)-1,4,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-2-metil-4-ácido pirimidincarboxílico y sus derivados.
- De manera adicional, como sustancias contra el envejecimiento pueden emplearse productos de la empresa Merck, como por ejemplo 5,7-dihidroxi-2-metil-cromona, comercializado bajo la marca RonaCare®Luremine o los productos comerciales Ronacare®soquercetin, Ronacare®Tiliosid o Ronacare®Cyclopeptide 5.
- Asimismo, las preparaciones acordes a la invención pueden contener como ingrediente adicional al menos una sustancia autobronceadora. Entre otras, como sustancias autobronceadoras ventajosas pueden emplearse: 1,3-dihidroxiacetona, glicerolaldehído, hidroximetilgloxal, γ -dialdehído, eritrosa, 6-aldó-D-fructosa, ninhidrina, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona(juglona) o 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (Lawson). Se consideran especialmente preferentes la 1,3-dihidroxiacetona, eritrosa o la combinación de las mismas.
- Las preparaciones pueden contener también uno o varios componentes activos adicionales para aclarar la piel o componentes activos similares para la despigmentación. Los componentes activos para aclarar la piel en principio pueden ser todos los componentes activos conocidos por el experto. Son ejemplos de compuestos con actividad aclaradora de la piel la hidroquinona, ácido kójico, arbutina, aloesina o rucinol.
- Como ingrediente adicional, las preparaciones a ser utilizadas pueden contener vitaminas. De manera preferente, las vitaminas y los derivados de vitaminas se seleccionan del grupo constituido por vitamina A, vitamina A propionato, vitamina A palmitato, vitamina A acetato, retinol, vitamina B, cloruro dihidrocloruro de tiamina (vitamina B₁), riboflavina (vitamina B₂), amida de niacina, vitamina C (ácido ascórbico), vitamina D, ergocalciferol (vitamina D₂), vitamina E, DL- α - tocoferol, tocoferol-E-acetato, tocoferol hidrógeno succinato, vitamina K₁, esculina (vitamina P-principio activo), tiamina (vitamina B₁), ácido nicotínico (niacina), piridoxina, piridoxal, piridoxamina, (vitamina B₆), ácido pantoténico, biotina, ácido fólico y cobalamina (vitamina B₁₂), en particular preferentemente vitamina A palmitato, la vitamina C y sus derivados, DL- α -tocoferol, tocoferol-E-acetato, ácido nicotínico, ácido pantoténico y biotina. Las vitaminas se agregan con las pre-mezclas que contienen flavonoides o preparaciones, por lo general en el área de aplicación de la cosmética, en rangos de 0,01 a 5,0 % en peso, referido al peso total. Las aplicaciones vinculadas al aspecto nutricional se orientan a la respectiva necesidad de vitamina recomendada.
- Los retinoides descritos son al mismo tiempo también componentes activos anti-celulitis. Un componente activo anti-celulitis igualmente conocido es la cafeína.
- Los componentes mencionados de la preparación pueden incorporarse del modo habitual, con la ayuda de técnicas que son bien conocidas por el experto.
- Se consideran adecuadas las preparaciones para una aplicación externa, por ejemplo como crema o leche (aceite/agua, agua/aceite, aceite/agua/aceite, agua/aceite/agua), como loción o emulsión, en forma de geles o soluciones oleosos-alcohólicos, oleosos-acuosos o acuosos-alcohólicos que pueden pulverizarse sobre la piel. Estos pueden presentarse como lápices sólidos o pueden formularse como aerosoles. Para una aplicación interna son adecuadas formas de administración como cápsulas, grageas, polvos, soluciones-comprimidos o soluciones.
- Como formas de aplicación de las preparaciones a ser utilizadas pueden mencionarse por ejemplo: soluciones, suspensiones, emulsiones, emulsiones PIT, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, preparados de limpieza que contienen tensoactivos, aceites, aerosoles y esprays.
- Los adyuvantes considerados como preferidos provienen del grupo conformado por conservantes, estabilizantes, solubilizantes, colorantes, aromatizantes.
- Las pomadas, pastas, cremas y geles pueden contener los vehículos habituales que son adecuados para una administración tópica, por ejemplo grasas animales y vegetales, cera, parafina, almidón, traganto, derivados de celulosa, polietilenglicoles, silicona, bentonita, ácido silícico, talco y óxido de cinc, o mezclas de esas sustancias.
- Los polvos y esprays pueden contener los vehículos habituales, por ejemplo lactosa, talco, ácido silícico, hidróxido de aluminio, silicato de calcio y polvos de poliamida, o mezclas de esas sustancias. De manera adicional, los

esprays pueden contener los propelentes volátiles, licuados, habituales, por ejemplo clorofluorocarburos, propano/butano o dimetil éter. También se considera ventajoso utilizar aire comprimido.

- 5 Las soluciones y emulsiones pueden contener los vehículos habituales como disolventes, agentes solubilizantes y agentes emulsionantes, por ejemplo agua, etanol, isopropanol, etilcarbonato, etilacetato, alcohol bencílico, bencilbenzoato, propilenglicol, 1,3-butilglicol, aceites, en particular aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de ricino y aceite de sésamo, ésteres de ácidos grasos y glicerina, polietilenglicoles y ésteres de ácidos grasos del sorbitán o mezclas de estas sustancias.

Un agente solubilizante considerado por lo general como preferente es el 2-isopropil-5-metilciclohexanocarbonil-D-alanina metil éster.

- 10 Las suspensiones pueden contener los vehículos habituales como diluyentes líquidos, por ejemplo agua, etanol o propilenglicol, agentes de suspensión, por ejemplo isoestearilalcoholes etoxilados, ésteres de sorbitol de polioxietileno y ésteres de sorbitán de polioxietileno, celulosa microcristalina, metahidróxido de aluminio, bentonita, agar-agar y tragacanto o mezclas de estas sustancias.

- 15 Los jabones pueden contener los vehículos habituales como sales alcalinas de ácidos grasos, sales de semiésteres de ácidos grasos, hidrolizados de proteínas de ácidos grasos, isotionato, lanolina, alcohol graso, aceites vegetales, extractos vegetales, glicerina, azúcar o mezclas de estas sustancias.

- 20 Los productos de limpieza que contienen tensoactivos pueden contener los vehículos habituales como sales de sulfatos de alcohol graso, éter sulfatos de alcohol graso, semiésteres del ácido sulfosuccínico, hidrolizados de proteína de ácidos grasos, isetionatos, derivados de imidazolinio, metil tauratos, sarcosinatos, sulfatos de éter de amida de ácidos grasos, alquilamidobetainas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites sintéticos y vegetales, derivados de la lanolina, glicerol etoxilados, ésteres de ácidos grasos y glicerina o mezclas de estas sustancias.

- 25 Los aceites para el rostro y para el cuerpo pueden contener los vehículos habituales, como aceites sintéticos, por ejemplo ésteres de ácidos grasos, aceites de silicona y extractos vegetales oleosos, aceites de parafina, aceites de lanolina o mezclas de estas sustancias.

Otras formas de aplicación comunes dentro del área de la cosmética son también los lápices labiales, lápices para el cuidado de los labios, maquillaje a base de polvo, emulsiones y cera, así como preparados para la protección solar, pre-solar y post-solar.

Entre las formas de preparación preferentes se consideran especialmente también las emulsiones.

- 30 Las emulsiones se consideran ventajosas y contienen por ejemplo las mencionadas grasas, aceites, ceras, y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante, del modo en que se los utiliza por lo general para una preparación de este tipo.

De manera ventajosa, la fase lipídica puede seleccionarse de los siguientes grupos de sustancias:

- aceites minerales, ceras minerales

- 35 - aceites, como triglicéridos del ácido cáprico o del ácido caprílico; además aceites naturales, por ejemplo aceite de ricino;

- grasas, ceras y otros cuerpos grasos naturales y sintéticos, preferentemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes con número de C más reducido, por ejemplo con isopropanol, propilenglicol o glicerina, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos de alcano con número de C más reducido o con ácidos grasos;

- 40 - aceites de silicona, como dimetil polisiloxano, dietil polisiloxano, difenil polisiloxano, así como formas mixtas de los mismos.

- 45 La fase oleosa de las emulsiones, oleogeles, así como hidrodispersiones o lipodispersiones, en el sentido de la presente invención, se selecciona ventajosamente del grupo de los ésteres de ácidos de alcano saturados y/o insaturados, ramificados o no ramificados con una longitud de la cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 3 a 30 átomos de C, del grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 3 a 30 átomos de C. De manera ventajosa, los aceites de ésteres de este tipo pueden seleccionarse del grupo constituido por isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilestearato,

isopropiloleato, n-butilestearato, n-hexillaurato, n-decileato, isoocilestearato, isononilestearato, isononilisononanoato, 2-etilhexilpalmitato, 2-etilhexillaurato, 2-hexaldecilestearato, 2-octildodecilpalmitato, oleiloleato, oleilerucato, eruciloleato, erucilerucato, así como mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de esos ésteres, por ejemplo aceite de jojoba.

- 5 De manera preferente, la mezcla acorde a la invención puede contener adyuvantes, como por ejemplo aceites cosméticos (por ejemplo triglicéridos caprílicos/cápricos, C12-15 alquil benzoatos, isopropilmiristato, arilalquil benzoatos, como por ejemplo fenetilbenzoato (X-Tend 226) o componentes del aceite de la marca Cosmacol, como tartrato de dimiristilo, tri C14-C15 alquil citratos, C12-C13 alquil lactatos, tridecil salicilatos, C12-C13 alquil octanoatos, C12-C13 alquil malatos, C12-C13 alquil citratos, C12-C13 alquil tartratos), o adyuvantes polar próticos
10 (por ejemplo propilenglicol, glicerina, isopropanol, etanol) o los así llamados agentes solubilizantes (por ejemplo butilftalimida, isopropilftalimida, dimetilisosorbida).

- Asimismo, la fase oleosa puede seleccionarse ventajosamente del grupo de los hidrocarburos y ceras ramificados y no ramificados, de los aceites de silicona, de los dialquiléteres, del grupo de los alcoholes saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, así como de los triglicéridos de ácidos grasos, particularmente de los ésteres de
15 triglicerina de ácidos alcanoicos saturados y/o insaturados, ramificados o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C. Los triglicéridos de ácidos grasos, de manera ventajosa, pueden seleccionarse del grupo de los aceites sintéticos, semisintéticos y naturales, por ejemplo aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendras, aceite de palma, aceite de coco, aceite de palma, aceite de hueso de palma y similares.

- 20 En el sentido de la presente invención puede utilizarse también cualquier mezcla de los componentes oleosos o de ceras de este tipo. Eventualmente puede ser igualmente ventajoso emplear ceras, por ejemplo cetil palmitato, como único componente lipídico de la fase oleosa.

- De manera ventajosa, la fase acuosa de las preparaciones a ser utilizadas contienen eventualmente alcoholes, dioles o polioles con un número de C más reducido, así como sus éteres, preferentemente etanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, éter de etilenglicolmonoetilo o monobutilo, éter de propilenglicolmonometilo, monoetilo o monobutilo, éter de dietilenglicolmonometilo o monoetilo y productos análogos, además alcoholes con
25 número de C más reducido, por ejemplo etanol, isopropanol, 1,2-propanodiol, glicerina, así como en particular uno o varios agentes espesantes, el cual o los cuales ventajosamente pueden seleccionarse del grupo constituido por dióxido de silicio, silicato de aluminio, polisacáridos o sus derivados, por ejemplo ácido hialurónico, goma xantana, hidroxipropilmetilcelulosa, de forma especialmente preferente del grupo de los poliacrilatos, preferentemente un poliacrilato del grupo de los así llamados carbopoles, por ejemplo carbopoles de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984, respectivamente de forma separada o combinada.
30

En particular se utilizan mezclas de los disolventes antes mencionados. En el caso de los disolventes alcohólicos el agua puede ser un componente adicional.

- 35 Las emulsiones se consideran ventajosas y contienen por ejemplo las mencionadas grasas, aceites, ceras, y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante, del modo en que se los utiliza por lo general para una formulación de este tipo.

- En una forma de ejecución preferente, las preparaciones a ser utilizadas contienen tensoactivos hidrófilos. Los tensoactivos hidrófilos se seleccionan preferentemente del grupo de los alquil glucósidos, de los acil lactilatos, de la
40 betafina, así como de los cocoamfoacetatos.

Se considera igualmente ventajoso el empleo de sustancias crudas y adyuvantes naturales o sintéticos, así como de mezclas que se caractericen por un contenido efectivo de los componentes activos utilizados conforme a la invención, por ejemplo Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

- Las preparaciones cosméticas y dermatológicas pueden presentarse en diferentes formas. De este modo, pueden
45 presentarse por ejemplo en una solución, una preparación libre de agua, una emulsión o microemulsión del tipo agua en aceite (W/O) o del tipo aceite en agua (O/W), una emulsión múltiple, por ejemplo del tipo agua en aceite en agua (W/O/W), un gel, un lápiz sólido, una pomada o también un aerosol. También se considera ventajoso administrar ectoína en forma encapsulada, por ejemplo en matrices de colágeno y en otros materiales habituales para producir cápsulas, por ejemplo como cápsulas de celulosa, en gelatina, matrices de cera, o encapsulada en liposomas. Se han comprobado como convenientes en particular las matrices de cera, tal como se describen en la
50 solicitud DEA- 43 08 282. Las emulsiones se consideran preferentes. Las emulsiones O/W (aceite en agua) se consideran especialmente preferentes. Las emulsiones, emulsiones W/O (agua en aceite) y las emulsiones O/W (aceite en agua) pueden adquirirse fácilmente en el comercio.

Como agentes emulsionantes pueden utilizarse por ejemplo los emulsionantes W/O y O/W conocidos. Se considera ventajoso emplear otros co-emulsionantes tradicionales en las emulsiones O/W preferentes.

- 5 De manera ventajosa, se seleccionan como co-emulsionantes por ejemplo emulsionantes O/W, ante todo del grupo de las sustancias con valores HLB de 11-16, de forma especialmente ventajosa con valores HLB de 14,5-15,5, siempre que los emulsionantes O/W presenten radicales R y R' saturados. Si los emulsionantes O/W presentan radicales R y/o R' insaturados, o si se encuentran presentes isoalquil-derivados, entonces el valor HLB preferente de esos emulsionantes puede ser inferior o superior.

Se considera ventajoso seleccionar los etoxilatos de alcoholes grasos del grupo de los alcoholes estearílicos, alcoholes cetílicos, alcoholes cetilestearílicos (cetearil-alcoholes) etoxilados.

- 10 También se considera ventajoso seleccionar del siguiente grupo los etoxilatos de ácidos de grasos:

polietilenglicol(20)estearato, polietilenglicol(21)estearato,

polietilenglicol(22)estearato, polietilenglicol(23)estearato,

polietilenglicol(24)estearato, polietilenglicol(25)estearato,

polietilenglicol(12)isoestearato, polietilenglicol(13)isoestearato,

- 15 polietilenglicol(14)isoestearato, polietilenglicol(15)isoestearato,

polietilenglicol(16)isoestearato, polietilenglicol(17)isoestearato,

polietilenglicol(18)isoestearato, polietilenglicol(19)isoestearato,

polietilenglicol(20)isoestearato, polietilenglicol(21)isoestearato,

polietilenglicol(22)isoestearato, polietilenglicol(23)isoestearato,

- 20 polietilenglicol(24)isoestearato, polietilenglicol(25)isoestearato,

polietilenglicol(12)oleato, polietilenglicol(13)oleato,

polietilenglicol(14)oleato, polietilenglicol(15)oleato,

polietilenglicol(16)oleato, polietilenglicol(17)oleato,

polietilenglicol(18)oleato, polietilenglicol(19)oleato,

- 25 polietilenglicol(20)oleato.

Como alquil éter de ácido carboxílico etoxilado, así como su sal, puede utilizarse ventajosamente el laureth-11 carboxilato de sodio. De manera ventajosa, el laureth-1-4 sulfato de sodio puede utilizarse como alquil éter sulfato. De manera ventajosa, como derivado de coleslerina etoxilado puede utilizarse polietilenglicol(30)colesteril éter. También ha sido probado el polietilenglicol(54)esterol de soja. De manera ventajosa, como triglicéridos etoxilados pueden utilizarse los glicéridos de polietilenglicol(60) Evening Primrose (Evening Primrose = onagra).

- 30

Se considera asimismo ventajoso seleccionar los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol glicerina del grupo constituido por polietilenglicol(20)gliceril laurato, polietilenglicol(21)gliceril laurato, polietilenglicol(22)gliceril laurato, polietilenglicol(23)gliceril laurato, polietilenglicol(6)gliceril caprato/cprinato, polietilenglicol-(20)gliceril oleato, polietilenglicol(20)gliceril isoestearato, polietilenglicol(18)gliceril oleato(cocoato).

- 35 Se considera igualmente conveniente seleccionar los ésteres de sorbitán del grupo constituido por polietilenglicol(20)monolaurato de sorbitán, polietilenglicol(20) monoestearato de sorbitán, polietilenglicol(20) monoisoestearato de sorbitán, polietilenglicol(20)monopalmitato de sorbitán, polietilenglicol(20)monooleato de sorbitán.

- 40 Como agentes emulsionantes W/O (agua en aceite) considerados eventualmente ventajosos de acuerdo con la invención pueden utilizarse:

alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres de monoglicerina de ácidos carboxílicos de alcano saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, ésteres de diglicerina de ácidos carboxílicos de alcano saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, éteres de monoglicerina de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, éteres de diglicerina de alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, ésteres de propilenglicol de ácidos carboxílicos de alcano saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, así como ésteres de sorbitán de ácidos carboxílicos de alcano saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de la cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C.

Los emulsionantes W/O (agua en aceite) considerados particularmente ventajosos son el gliceril monoestearato, gliceril monoisoestearato, gliceril monomiristato, gliceril monooleato, digliceril monoestearato, digliceril monoisoestearato, propilenglicol monoestearato, propilenglicol monoisoestearato, propilenglicol monocaprilato, propilenglicol monolaurato, monoisoestearato de sorbitán, monolaurato de sorbitán, monocaprilato de sorbitán, monoisooleato de sorbitán, diestearato de sacarosa, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol araquidílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico, alcohol de selaquilo, alcohol de quimilo, polietilenglicol(2)estearil éter (Steareth-2), gliceril monolaurato, gliceril monocaprinato, gliceril monocaprilato o PEG-30-dipolihiidroxí estearato.

La preparación puede contener adyuvantes cosméticos que se utilizan generalmente en esta clase de preparaciones, como por ejemplo espesantes, agentes suavizantes, agentes humectantes, agentes tensoactivos, emulsionantes, conservantes, agentes antiespumantes, perfumes, ceras, lanolina, propelentes, colorantes y/o pigmentos que dan color al propio agente o a la piel, y otros ingredientes utilizados habitualmente en el área de la cosmética.

Como agentes de dispersión o solubilizantes puede utilizarse un aceite, cera u otros cuerpos grasos, un monoalcohol reducido o un poliol reducido, o mezclas de los mismos. Entre los monoalcoholes o polioles considerados especialmente preferentes figuran el etanol, i-propanol, propilenglicol, glicerina y sorbitol.

Una forma de ejecución preferente de la invención consiste en una emulsión que se presenta como una leche o crema protectora y que contiene por ejemplo alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, lanolina, aceites o ceras naturales y sintéticas, y emulsionantes en presencia de agua.

Otras formas de ejecución preferentes consisten en lociones oleosas en base a aceites y ceras naturales y sintéticas, lanolina, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, o lociones oleosas-alcohólicas en base a alcoholes reducidos, como etanol, o en base a un glicerol, como propilenglicol, y/o a un poliol, como glicerina, y aceites, ceras y ésteres de ácidos grasos, como triglicéridos de ácidos grasos.

La preparación puede presentarse también como gel alcohólico, el cual comprende uno varios alcoholes o polioles reducidos, como etanol, propilenglicol o glicerina, y un espesante, como tierra sílicea. Los geles oleosos-alcohólicos contienen además aceite o cera natural o sintética.

Los lápices sólidos se componen de ceras y aceites naturales y sintéticas, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, lanolina y otros cuerpos grasos.

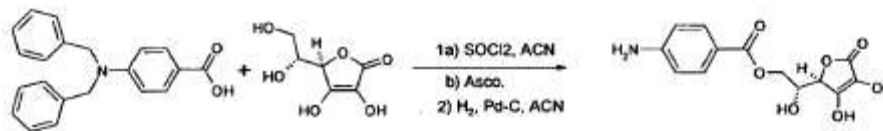
Si la preparación se formula como aerosol por lo general se utilizan los propelentes habituales, como alcanos, fluoralcános y clorofluoralcános, preferentemente alcanos.

Sin otras explicaciones, se parte del supuesto de que un experto puede utilizar la descripción anterior en el alcance más amplio. Por esta razón, las formas de ejecución preferentes y los ejemplos deben considerarse solamente a los fines de una descripción, pero de ningún modo de forma restrictiva o limitante. La descripción completa de todas las solicitudes y publicaciones que figuran anteriormente y a continuación se encuentra incluida en esta solicitud mediante referencias. Las relaciones de porcentaje en peso de los ingredientes individuales en las preparaciones de los ejemplos pertenecen expresamente a la descripción y pueden por lo tanto ser consideradas como características.

En las reivindicaciones dependientes y en los ejemplos se indican otras características importantes y ventajas de la invención. Se entiende que las características indicadas anteriormente y las características que se explicarán a continuación pueden utilizarse no sólo en la respectiva combinación indicada, sino también en otras combinaciones o de forma individual, sin abandonar el marco de la presente invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Síntesis de ácido 4-amino benzoico- (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-etil éster (compuesto de la fórmula **1a**).



- 5 5 g de 4-dibencilamino-ácido benzoico (15,6 mmol) se disuelven en 75 ml de acetonitrilo y a una temperatura de 0°C se agregan lentamente mediante goteo 2,36 g de cloruro de tionilo (18,97 mmol, 1,2 equivalente). Después de una reacción de 30 minutos a temperatura ambiente se agregan a modo de porciones 4,16 g de ácido ascórbico (23,6 mmol, 1,5 equivalente), donde la temperatura se mantiene como máximo a 30°C. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos se agregan 84 mg de Pd-C (10 % en peso Pd, 0,005 equivalente) e hidrógeno a 2 bares. Después de un tiempo de reacción de 180 minutos el catalizador es filtrado mediante carbón activo y el disolvente es retirado en vacío. El residuo se absorbe en 200 ml de acetato de etilo, se extrae con 2 x 100 ml de solución salina saturada, se destila con 100 ml de acetato de etilo y a continuación el producto se precipita con heptano a -5°C, se lava con 50 ml de heptano frío y se seca. Se obtienen 3,1 g de producto (67%) como sustancia sólida de color blanco.

De forma análoga, el compuesto ácido 3-amino-benzoico-(R)-2-((R)-3,4dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-etil éster (**1b**) se produce a partir del ácido 3-dibencilamino-benzoico.

- 15 De forma análoga, el compuesto ácido 2-amino-benzoico-(R)-2-((R)-3,4dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-etil éster (**1c**) se produce a partir del ácido 2-dibencilamino-benzoico.

De forma análoga, el compuesto ácido 4-ácido fenilacético (R)-2-((R)-3,4dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxi-etil éster (**1d**) se produce a partir del ácido 4-dibencilamino-benzoico-ácido fenilacético.

Ejemplo 2: Producción de una crema colorante

- 20 Se producen las siguientes cremas colorantes:

Sustancias crudas	% en peso
mezcla de polvo colorante	2,3
amonio carbopol, 1 %	12,0
sulfato cetearílico de sodio	0,6
lauril éter sulfato de sodio	3,5
oleato de potasio, 12,5%	2,4
gliceril estearato	1,6
glicol distearato	1,6
octildodecanol	1,6
alcohol cetearílico	9,6
ceteareto-20	2,4
serie-L	0,5

(continuación)

Sustancias crudas	% en peso
linoleamidopropilo PG - dimonio cloruro/ fosfato	0,1
EDTA Na4, polvo, 87%	0,2
ácido ascórbico	0,1
sulfito de sodio, libre de agua, 96%	0,2
amoníaco, 25%	6,0
perfume	en cantidad suficiente
agua	agregar hasta completar 100

- 5 En este caso se utiliza una mezcla de polvo colorante que contiene 59,2 % en peso de los derivados del ácido ascórbico según el ejemplo 1; 6,6 % en peso de 3-aminofenol; 22,7 % en peso de resorcina; 0,8 % en peso de 2-amino-4-hidroxietilaminoanisulfato y 10,7 % en peso de dióxido de silicio, pirógeno; respectivamente referido al peso total de la mezcla de polvo colorante.

- 10 La base grasa se licúa respectivamente de forma conjunta a 80°C y se dispersa con una parte de la cantidad de agua. Seguidamente se incorpora mediante agitación el resto de los componentes de la formulación, donde dichos componentes se incorporan uno por uno. A continuación se completa con agua al 100 % en peso y la formulación de agita en frío.

Mezcla con la dispersión del desarrollador (EW) y aplicación:

Sustancias crudas	% en peso
benzoato de sodio	0,04
ácido dipicolínico	0,10
pirofosfato disódico	0,19
1,2-propanodiol	0,50
HEDP, 60%	0,25
parafina líquida	0,30
cloruro de cetrimonio (~80 % en peso)	0,20
alcohol cetearílico	3,00
Eumulgin B 2	0,70

(continuación)

Sustancias crudas	% en peso
peróxido de hidrógeno 50%	12,2
hidróxido de potasio, 50%	0,19
agua	agregar hasta completar 100

5 Cada crema colorante, en una proporción en peso de 1:1, es mezclada con una dispersión del desarrollador compuesta del modo que se indica a continuación:

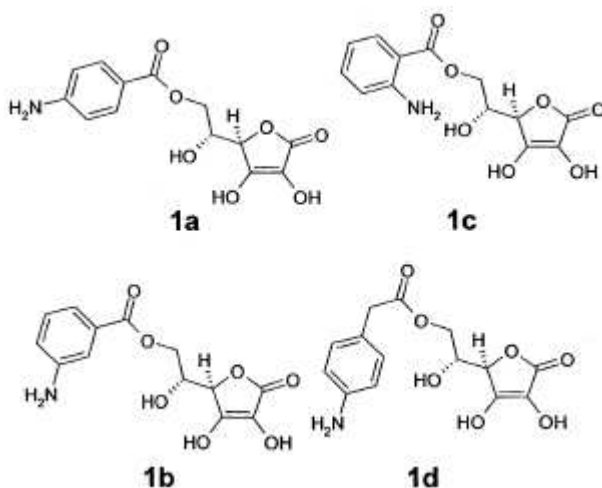
Mechones de cabello natural de color negro (natural dark European Alkinco 6634) son tratados con una solución de lauril éter sulfato de sodio al 10 % en peso en el baño de ultrasonido durante 15 minutos, seguidamente son enjuagados durante 10 minutos con agua templada. Los mechones fueron secados al aire y se dejan durante 24 horas a 25°C, con una humedad relativa del aire de un 40%.

10 Para la coloración, sobre los mechones de aproximadamente 0,7 g de peso se aplicó 4 veces la cantidad de las mezclas de aplicación realizadas. Después de teñir los mechones durante 30 minutos a 32°C, se enjuagan durante 5 minutos con agua y se secan al aire.

Resultado de la coloración:

15 Independientemente del componente para el colorante de oxidación acorde a la invención utilizado, con las preparaciones colorantes se obtuvieron coloraciones intensas del cabello.

Ejemplo 3: Ensayo sobre la reacción de acoplamiento de los derivados del ácido ascórbico. El compuesto de la fórmula 1 a, 1 b, 1 c, 1 d



se hace reaccionar formando un colorante oxidativo.

20 Del respectivo compuesto 1a, 1b, 1c y 1d se producen respectivamente soluciones acuosas al 4 % en peso. El valor pH de esas soluciones oscila entre 6.0 y 6.3, es decir dentro de un rango débilmente ácido. A una parte de esas soluciones acuosas se agrega respectivamente el mismo volumen de una solución de H₂O₂ al 6 % en peso y se oxida durante 5 minutos. A continuación se añade una solución al 4 % en peso de un componente de acoplamiento modelo (resorcina / pH = 4.8) a la solución acuosa, así como también a la solución que contiene H₂O₂. Después de
25 un tiempo de reacción de 30 minutos se examina ópticamente la reacción colorante. Puede comprobarse que los compuestos 1a, 1b, 1c y 1d muestran una marcada coloración tanto bajo condiciones oxidativas, así como también

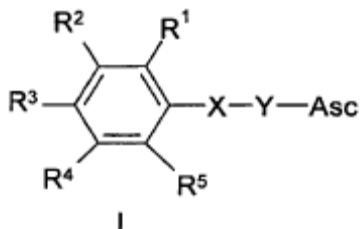
ES 2 511 667 T3

bajo condiciones puramente acuosas, después de agregar el componente de acoplamiento. De este modo puede observarse la siguiente profundización del color y/o desplazamiento del color.

	Inicio	5 minutos después de añadir		30 minutos después de añadir resorcina a	
		agua	H ₂ O ₂	la solución acuosa	la solución acuosa que contiene H ₂ O ₂
1a	incoloro	incoloro	incoloro	rojo	naranja
1b	rosa	rosa	rosa	rojo oscuro	rojo
1c	amarillo	rosa claro	rosa claro/amarillo	rojo	naranja oscuro
1d	amarillo	amarillo	amarillo	rojo oscuro	pardo rojizo

REIVINDICACIONES

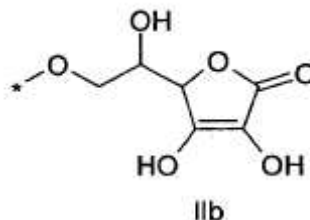
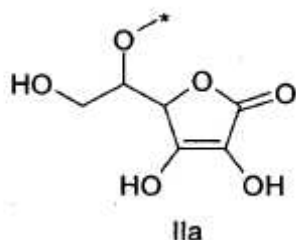
1. Utilización de compuestos de la fórmula I



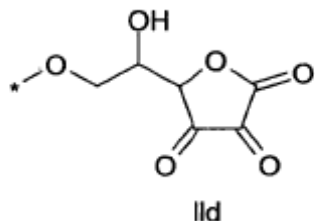
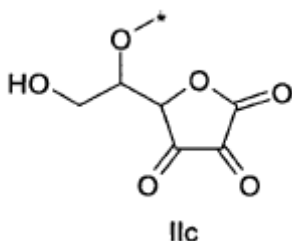
donde X representa un enlace simple o $-(CH_2)_n-[O-(CH_2)_m]_p-$ con $0 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 20$, $0 \leq p \leq 20$ y $0 \leq n+m \cdot p \leq 20$,

5 donde Y representa un enlace simple o $-(C=O)-$,

donde Asc representa un radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa o IIb



o un radical del ácido dehidroascórbico de las fórmulas IIc o IId



10 donde al menos un R^1 a R^5 representa NH_2 , $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr1$ o $NAr1_2$,

donde los sustituyentes R^1 a R^5 restantes, respectivamente de forma independiente uno de otro, representan H, OH, NH_2 , Alk, OAlk, $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr1$ o $NAr1_2$,

donde Alk, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo alquilo C_1 a C_{20} de cadena recta, ramificado o cíclico,

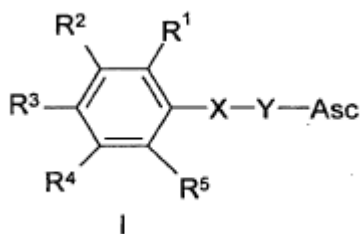
15 donde Ar1, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo arilo C_6 a C_{20} no sustituido, o mono- o poli-sustituido, el cual puede ser sustituido por OH, Alk, OAlk o $NAlk_2$,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros, incluyendo las mezclas de los mismos en cualquier proporción, como componente para colorantes de oxidación para colorear una matriz.

20 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque Asc en la fórmula I representa un radical del ácido ascórbico según la fórmula IIb.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque Y en la fórmula I representa $-(C=O)-$.

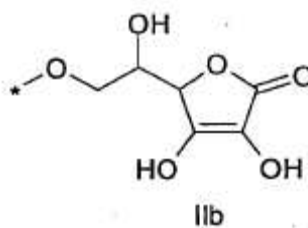
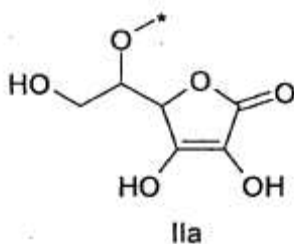
4. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque X en la fórmula I representa - $(CH_2)_n$ -, donde $1 \leq n \leq 4$ o un enlace simple.
5. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque X en la fórmula I representa - (CH_2) - o un enlace simple.
- 5 6. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los sustituyentes R^1 a R^5 en la fórmula I, respectivamente de forma independiente uno de otro, representan H, NH_2 , $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr_1$ o NAr_2 .
7. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los sustituyentes R^1 a R^5 en la fórmula I, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representan H, NH_2 , $NAlk_2$ o NAr_2 .
- 10 8. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque los sustituyentes R^2 a R^5 en la fórmula I representan H o Alk.
9. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el sustituyente R^4 en la fórmula I representa H o Alk.
10. Método para colorear una matriz, donde en una etapa de coloración la matriz es tratada con una dispersión y/o con una solución y/o con una emulsión que presenta al menos un compuesto de la fórmula I, del modo descrito en una o en varias de las reivindicaciones 1 a 9, como componente de desarrollo, donde al menos un componente de acoplamiento reacciona con al menos un compuesto de la fórmula I o eventualmente con al menos otro componente de desarrollo durante la etapa de coloración para producir un colorante de oxidación o su precursor que proporciona color a la matriz.
- 15 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la matriz es pre-tratada mediante un agente de pre-tratamiento en una etapa de pre-tratamiento para influenciar el comportamiento de coloración, donde la etapa de pre-tratamiento puede ejecutarse paralelamente con respecto a la etapa de coloración.
- 20 12. Compuestos de la fórmula I



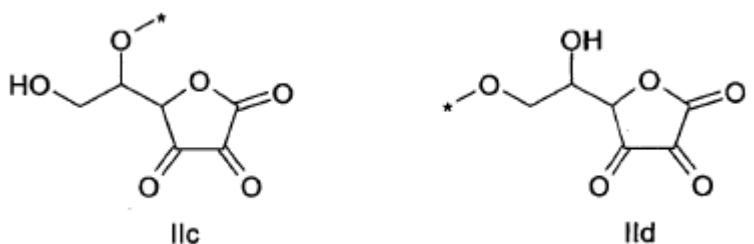
donde X representa un enlace simple o $-(CH_2)_n-[O-(CH_2)_m]_p-$, donde $0 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 20$, $0 \leq p \leq 20$ y $0 \leq n+m \cdot p \leq 20$,

25 donde Y representa un enlace simple o $-(C=O)-$,

donde Asc representa un radical del ácido ascórbico de la fórmula IIa o IIb



o un radical del ácido dehidroascórbico de las fórmulas IIc o IId



donde al menos un R^1 a R^5 representa NH_2 , $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr$ o NAr_2 ,

donde los sustituyentes R^1 a R^5 restantes, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representan H, OH, NH_2 , Alk, OAlk, $NHAlk$, $NAlk_2$, $NHAr$ o NAr_2 ,

- 5 donde Alk, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo alquilo C_1 a C_{20} de cadena recta, ramificado o cíclico,

donde Ar, respectivamente de forma independiente uno con respecto a otro, representa un grupo arilo C_6 a C_{20} no sustituido, mono- o poli-sustituido, el cual puede ser sustituido por OH, Alk, OAlk o $NAlk_2$,

- 10 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros, incluyendo sus mezclas en cualquier proporción, con la condición de que cuando X representa un enlace simple e Y representa $-(C=O)-$, al menos un R^1 a R^5 representa $NHAr$ o NAr_2 .

13. Preparación que contiene al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico y al menos un compuesto de la fórmula I según la reivindicación 12.

- 15 14. Preparación según la reivindicación 13, caracterizada porque la preparación se encuentra formada como sistema multicomponente, donde al menos un componente de la fórmula I según la reivindicación 12, al menos un componente de acoplamiento, de manera opcional otro componente de desarrollo, de manera opcional un agente de pre-tratamiento y al menos un agente de oxidación están distribuidos en al menos dos componentes de la preparación.

- 20 15. Método para producir una preparación según la reivindicación 13, donde al menos un compuesto según la fórmula I es mezclado, en particular dispersado y/o emulsionado, y/o disuelto con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas o productos de uso doméstico y eventualmente con adyuvantes y/o agentes de carga.