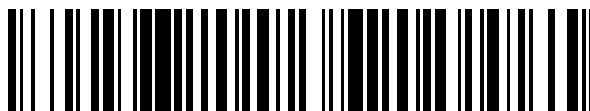


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 782**

51 Int. Cl.:

**C09B 31/00** (2006.01)

**C07D 407/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2011 E 11743449 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2611869**

54 Título: **Derivados de ácido ascórbico colorantes**

30 Prioridad:

**04.09.2010 DE 102010044381**

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

**15.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUDOLPH, THOMAS y  
BUEHLE, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 526 782 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 de ácido ascórbico colorantes

5 El objeto de la invención son derivados de ácido ascórbico colorantes especiales de fórmula I, como se describen a continuación, y su uso como colorantes para la coloración de una matriz, como por ejemplo la piel, el pelo, las uñas o productos textiles, así como un procedimiento para su fabricación. La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la coloración de una matriz con al menos un derivado de ácido ascórbico colorante especial. Otro objeto de la invención es una preparación que contiene al menos un derivado de ácido ascórbico colorante especial, así como un procedimiento para la fabricación de una preparación de este tipo.

10 El documento JP2008/260900 da a conocer colorantes basados en compuestos azoicos que contienen ácido ascórbico como grupo estabilizador.

15 Para la coloración de una matriz, como por ejemplo la piel, el pelo, las uñas o productos textiles, se conocen actualmente numerosos colorantes directos. En este caso los colorantes se asocian a la matriz y/o forman enlaces químicos covalentes con la matriz. Esta unión de las moléculas colorantes a la matriz puede efectuarse de diferentes maneras y proporcionar diferentes resultados en cuanto al carácter de unión. Por ello, los colorantes también se caracterizan por diferentes capacidades de unión a la matriz correspondiente.

20 En los colorantes que se usan en la actualidad esta capacidad de unión, precisamente, es con frecuencia débil, de manera que el colorante se puede eliminar rápidamente con, por ejemplo, el sudor o agua. Además, debido a la baja capacidad de unión del colorante a la matriz correspondiente, el rendimiento del colorante en el proceso de coloración es reducido y, con ello, la intensidad de la coloración de las matrices puede ser baja. Cuando se usan, en particular, colorantes sintéticos, se puede presentar además una baja compatibilidad, especialmente cuando se aplican en seres humanos.

Por lo tanto, sigue existiendo, entre otras cosas, la demanda de colorantes compatibles, especialmente compatibles con la piel, que presenten una buena capacidad de unión de las moléculas colorantes a la matriz correspondiente de manera que la matriz correspondiente se pueda colorear de forma duradera.

25 Por consiguiente, la presente invención se propone el objetivo de indicar colorantes mejorados, o al menos alternativos, para la coloración de matrices que se caractericen, en particular, por un mejor comportamiento de coloración y que ejerzan un efecto positivo sobre la humedad de la matriz, aumentando la elasticidad del pelo cuando se aplican sobre el pelo.

30 Este objetivo se alcanza de acuerdo con la invención mediante los objetos de las reivindicaciones independientes. Las formas de realización ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

35 Sorprendentemente se ha observado que derivados de ácido ascórbico colorantes especiales, en particular los compuestos de fórmula I, son adecuados de una forma excelente para la coloración de matrices. El ácido ascórbico o el ácido deshidroascórbico presente en el derivado de ácido ascórbico colorante correspondiente puede estar presente en la forma L o en la forma D o en una mezcla de ambas formas isoméricas. El ácido ascórbico o el ácido deshidroascórbico presente en el derivado de ácido ascórbico colorante correspondiente se encuentra preferentemente en la forma L.

En lo sucesivo representa en cada caso independientemente:

40  $\text{Alk}^1$ , un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_{20}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo alquenilo de  $\text{C}_2$  hasta  $\text{C}_{20}$  de cadena lineal o ramificada que puede presentar varios enlaces dobles, donde al menos un átomo de C o varios átomos de C no adyacentes del grupo alquilo de  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_{20}$  o alquenilo de  $\text{C}_2$  hasta  $\text{C}_{20}$  puede(n) estar sustituido(s) por O y donde el grupo alquilo de  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_{20}$  o el grupo alquenilo de  $\text{C}_2$  hasta  $\text{C}_{20}$  puede presentar al menos un OH, F, Cl, Br o I unido a un átomo de C primario o secundario;

$\text{Alk}^2$ , un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_{20}$  de cadena lineal o ramificada;

$\text{Alk}^3$ , un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  hasta  $\text{C}_8$  de cadena lineal o ramificada;

45 Cyc, un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_3$  hasta  $\text{C}_8$  que puede presentar al menos un enlace doble y/o en el que al menos un  $\text{CH}_2$  puede estar sustituido por O o NH;

Arl, un grupo arilo de C<sub>6</sub> hasta C<sub>20</sub> no sustituido, mono- o polisustituido, donde como sustituyentes quedan comprendidos OH, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>3</sub>An<sup>-</sup>, Alk<sup>1</sup>, OAlk<sup>1</sup>, fenilo, bifenilo, naftilo y antrilo;

Comprendiendo:

un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, x-metilpropilo (x=1; 2) y terc-butilo;

- 5 un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> los sustituyentes del grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 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) y x-etilhexilo (x=1; 2; 3; 4);

un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> los sustituyentes del grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y nonanilo, decanilo, undecanilo, dodecanilo, tridecanilo, tetradecanilo, pentadecanilo, hexadecanilo, heptadecanilo, octadecanilo, nonadecanilo y eicosanilo;

un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> etenilo, x-propenilo (x=1; 2), x-butenilo (x=1; 2; 3) y butadienilo;

- 10 un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> los sustituyentes del grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y x-pentenilo (x=1; 2; 3; 4), x-hexenilo (x=1; 2; 3; 4; 5), x-heptenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6) y x-octenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6; 7);

un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> los sustituyentes del grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> y x-nonenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8), x-decenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9), x-undecenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10) y x-dodecenilo (x=1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11),

- 15 9-octadecenilo, 9,12-octadecadienilo, 9,12,15-octadecatrienilo, 10-nonadecenilo, 10,13-nonadecadienilo, 10,13,16-nonadecatrienilo, 11-eicosenilo, 11,14-eicosadienilo y 11,14,17-eicosatrienilo;

un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ciclopentilo, x-ciclopentenilo (x=1; 2; 3), x,y-ciclopentadienilo (x,y=1,3; 1,4; 2,4), ciclohexilo, x-ciclohexenilo (x=1; 2; 3), x,y-ciclohexadienilo (x,y=1,3; 1,4; 2,4; 2,5), x-tetrahidrofuranilo (x=2; 3), x-(2,5-dihidrofuranilo) (x=2; 3), x-tetrahidropirrolilo (x=1;2;3), x-(2,5-dihidropirrolilo) (x=1; 2; 3), x-(4,5-dihidrooxazolilo) (x=2; 4; 5), x-oxazolidinilo (x=2; 3; 4; 5), x-piperidinilo (x=2; 3; 4; 5), x-piranilo (x=2; 3; 4; 5), x-(4,5-dihidropiranilo) (x=2; 3; 4; 5), x-piperazinilo (x=2; 3), x-(1,3-dioxanilo) (x=2; 4; 5; 6) y x-(1,4-dioxanilo) (x=2; 3; 5; 6), x-(tetrahydro-1,2-oxazinilo) (x=2; 3; 4; 5; 6), x-(tetrahydro-1,3-oxazinilo) (x=2; 3; 4; 5; 6) y x-(tetrahydro-1,4-oxazinilo) (x=2; 3; 4; 5; 6);

- 20 un grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> los sustituyentes del grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y ciclopropilo, x-ciclopropenilo (x=1; 2), ciclobutanilo, x-ciclobutenilo (x=1; 2; 3), cicloheptilo, ciclooctilo, x-metilciclohexilo (x=2; 3; 4), x-etilciclohexilo (x=2; 3; 4) y x,y-dimetilciclohexilo (x,y=2,3; 2,4);

un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> fenilo, naftilo y bifenilo,

un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> los sustituyentes del grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y antrilo y fenantrilo;

un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, los sustituyentes del grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> y pirenilo, crisenilo, naftacenilo y picenilo;

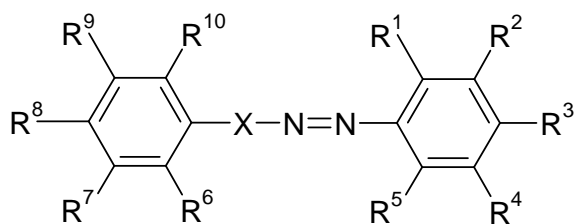
- 30 un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> mono- o polisustituido, x-metilfenilo (x=o,m,p), x-etilfenilo (x=o,m,p), x-propilfenilo (x=o,m,p), x-isopropilfenilo (x=o,m,p), x-terc-butilfenilo (x=o,m,p), x-nitrofenilo (x=o,m,p), x-metoxifenilo (x=o,m,p), x-etoxifenilo (x=o,m,p), (x=o,m,p), x,y-dimetilfenilo (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 y 2,4,5-trimetilfenilo,

donde como sustituyentes adicionales pueden aparecer OH, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>3</sub>An<sup>-</sup>, Alk<sup>1</sup>, OAlk<sup>1</sup>, fenilo, bifenilo, naftilo y antrilo;

- 35 un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> mono- o polisustituido, los sustituyentes del grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> mono- o polisustituido;

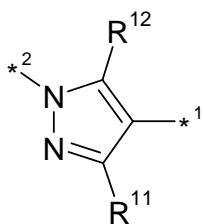
un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> mono- o polisustituido, los sustituyentes del grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> mono- o polisustituido.

Un objeto de la invención son, por lo tanto, los compuestos de fórmula I

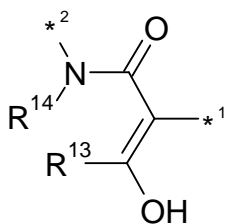


I

donde X representa un enlace sencillo o un sustituyente de fórmula IIa o IIb



IIa

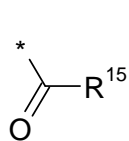


IIb

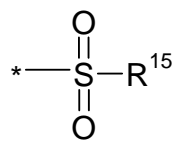
5

donde \*1 está orientado hacia N=N,

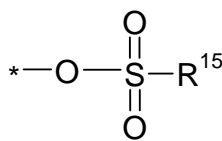
donde exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> representa un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc



IIIa

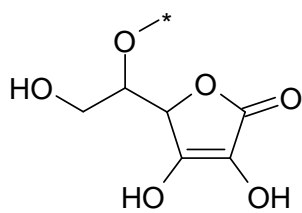


IIIb

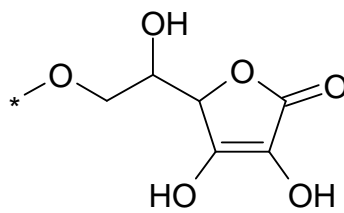


IIIc

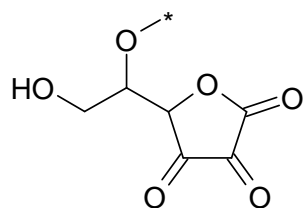
10 donde R<sup>15</sup> representa en cada caso independientemente un resto ácido ascórbico de fórmula IVa o IVb o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc o IVd



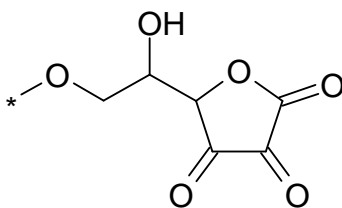
IVa



IVb



IVc



IVd

15

donde los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> restantes representan en cada caso independientemente entre sí

H, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, O(C=O)-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, Alk<sup>1</sup>, OAlk<sup>1</sup>, NHAik<sup>1</sup>, NAlk<sup>1</sup><sub>2</sub>, Cyc, (NAlk<sup>1</sup><sub>3</sub>)<sup>+</sup>xAn<sup>x-</sup>, (SO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>, (SO<sub>2</sub>)NHAik<sup>1</sup>, O(SO<sub>2</sub>)OAlk<sup>1</sup>, O(SO<sub>2</sub>)OArl, (C=O)OAlk<sup>1</sup>, (C=O)OArl o Arl,

donde Alk<sup>1</sup> representa en cada caso independientemente entre sí

- 5 un grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada o un grupo alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada que puede presentar varios enlaces dobles, donde al menos un átomo de C o varios átomos de C no adyacentes del grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> o alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> puede(n) estar sustituido(s) por O y donde el grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> o el grupo alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> puede presentar al menos un OH, F, Cl, Br o I unido a un átomo de C primario o secundario,

donde Arl representa en cada caso independientemente sí

- 10 un grupo arilo de C<sub>6</sub> hasta C<sub>20</sub> no sustituido, mono- o polisustituido,

donde Cyc representa un grupo cicloalquilo de C<sub>3</sub> hasta C<sub>8</sub> que puede presentar al menos un enlace doble y/o en el que al menos un CH<sub>2</sub> puede estar sustituido por O o NH,

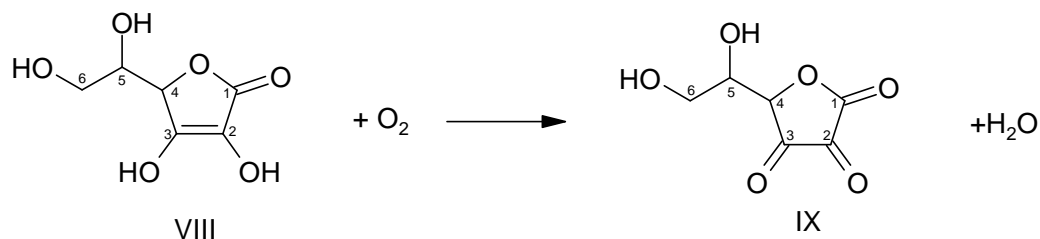
donde An<sup>x-</sup> representa en cada caso independientemente entre sí un anión de carga 1 ≤ x ≤ 3 y/o sus tautómeros, estereoisómeros, incluidas sus mezclas en todas las relaciones.

- 15 Como anión An<sup>x-</sup> se consideran todos los aniones que son compatibles con una aplicación cosmética. Ejemplos de aniones son los aniones de los ácidos fisiológicamente compatibles del grupo formado por ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido ditiónico, ácido nítrico, ácidos hidrohlogenados como ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, ácidos fosfóricos como, por ejemplo, ácido ortofosfórico, ácido sulfámico, así como ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos, sulfónicos o sulfúricos alifáticos, alicíclicos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos mono- o polibásicos, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido piválico, ácido dietilacético, ácido malónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido nicotínico, ácido isonicotínico, ácido metano- o etanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido trimetoxibenzoico, ácido adamantanocarboxílico, ácido p-toluenosulfónico, ácido glicólico, ácido embónico, ácido clorofenoxiacético, ácido aspártico, ácido glutámico, prolina, ácido glioxílico, ácido palmítico, ácido paraclorofenoxisobutírico, ácido ciclohexanocarboxílico, glucosa-1-fosfato, ácidos naftaleno-mono- y disulfónicos o ácido laurilsulfúrico.

- 30 Un compuesto de fórmula I que contiene al menos una funcionalidad N(Alk<sup>1</sup>)<sub>2</sub> se puede convertir con un ácido en la sal de adición de ácido correspondiente con el grupo N(Alk<sup>1</sup>)<sub>3</sub>An<sup>x-</sup>, por ejemplo por reacción de cantidades equivalentes de este compuesto de fórmula I y del ácido en un disolvente inerte, como etanol, y evaporación posterior. El ácido se selecciona como se ha descrito anteriormente.

Por derivatización de compuestos azoicos especiales de fórmula V, como se describen a continuación, con ácido ascórbico o ácido deshidroascórbico se mejora de forma notable y sorprendente el comportamiento de coloración de tales compuestos de fórmula I en comparación con los compuestos azoicos de fórmula V.

- 35 El ácido deshidroascórbico de fórmula IX constituye una forma oxidada del ácido ascórbico de fórmula VIII que en el organismo humano se puede volver a reducir a ácido ascórbico.



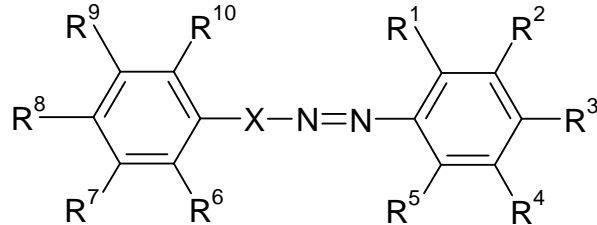
La numeración de las posiciones del ácido ascórbico de fórmula VIII, así como del ácido deshidroascórbico de fórmula IX, se realiza como se ha representado en el esquema de reacción anterior.

- 40 Puesto que los compuestos azoicos presentan una tautomería azo-hidrazo y en las condiciones ambientales correspondientes se presentan con un porcentaje predeterminado tanto en la forma azo como en la forma hidrazo,

se entiende por un compuesto de fórmula I en el sentido de la invención tanto la forma azo mostrada en la fórmula I como también la forma hidrazo no representada.

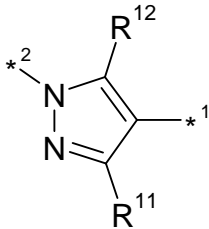
Se prefieren los compuestos de fórmula I en los que  $R^{15}$  representa en cada caso independientemente entre sí un resto ácido L-ascórbico de fórmula IVa-1 o IVb-1 o un resto ácido L-deshidroascórbico de fórmula IVc-1 o IVd-1.

5 Por lo tanto, los compuestos preferidos de fórmula I son los compuestos de fórmula I

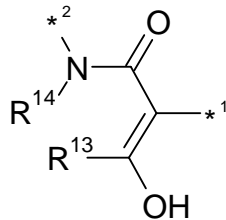


I

donde X representa un enlace sencillo o un sustituyente de fórmula IIa o IIb



IIa

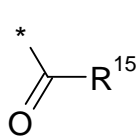


IIb

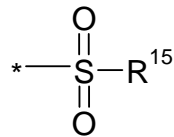
10

donde  $*^1$  está orientado hacia N=N,

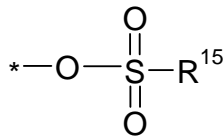
donde exactamente uno de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  representa un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc



IIIa

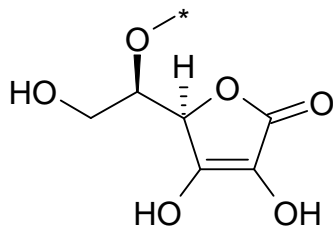


IIIb

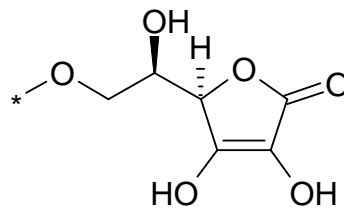


IIIc

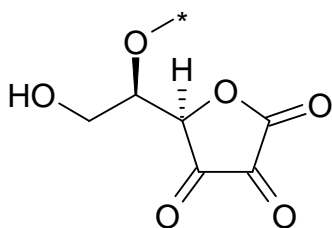
15 donde  $R^{15}$  representa en cada caso independientemente entre sí un resto ácido L-ascórbico de fórmula IVa-1 o IVb-1 o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc-1 o IVd-1



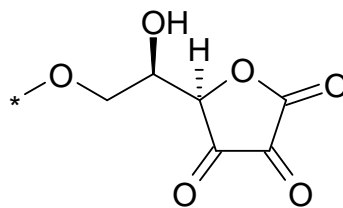
IVa-1



IVb-1



IVc-1



IVd-1

donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes representan en cada caso independientemente entre sí

H, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , F, Cl, Br, I,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $O(C=O)-CH_2-NH_2$ ,  $Alk^1$ ,  $OAlk^1$ ,  $NHAlk^1$ ,  $NAIk^1_2$ , Cyc,  $(NAIk^1_3)^+An^x$ ,  $(SO_2)NH_2$ ,  $(SO_2)NHAlk^1$ ,  $O(SO_2)OAlk^1$ ,  $O(SO_2)OArl$ ,  $(C=O)OAlk^1$ ,  $(C=O)OArl$  o Arl,

5 donde  $Alk^1$  representa en cada caso independientemente entre sí

un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo alquenoilo de  $C_2$  hasta  $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada que puede presentar varios enlaces dobles, donde al menos un átomo de C o varios átomos de C no adyacentes del grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_{20}$  o alquenoilo de  $C_2$  hasta  $C_{20}$  puede(n) estar sustituido(s) por O y donde el grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_{20}$  o el grupo alquenoilo de  $C_2$  hasta  $C_{20}$  puede presentar al menos un OH, F, Cl, Br o I unido a un átomo de C primario o secundario,

10

donde Arl representa en cada caso independientemente entre sí

un grupo arilo de  $C_6$  hasta  $C_{20}$  no sustituido, mono- o polisustituido,

donde Cyc representa un grupo cicloalquilo de  $C_3$  hasta  $C_8$  que puede presentar al menos un enlace doble y/o en el que al menos un  $CH_2$  puede estar sustituido por O o NH,

15 donde  $An^x$  representa en cada caso independientemente entre sí un anión de carga  $1 \leq x \leq 3$ .

Se prefieren los compuestos de fórmula I donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes representan en cada caso independientemente entre sí H, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , F, Cl, Br, I,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $Alk^1$ ,  $OAlk^1$ ,  $NHAlk^1$ ,  $NAIk^1_2$ ,  $(NAIk^1_3)^+An^x$ ,  $(SO_2)NH_2$ ,  $(SO_2)NHAlk^1$ ,  $(C=O)OAlk^1$ ,  $(C=O)OArl$  o Arl.

20 Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula I donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes representan en cada caso independientemente entre sí H, OH,  $N(Alk^1)_2$ ,  $Alk^1$ ,  $N(Alk^1)_3An^-$  o Arl.

Se prefiere que al menos uno de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes represente OH,  $Alk^1$ ,  $N(Alk^1)_2$ ,  $(NAIk^1_3)^+An^x$  o Arl y los demás sustituyentes restantes representen H.

25 Se prefieren muy especialmente los compuestos de fórmula I donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{10}$  restantes representen H o  $N(Alk^1)_2$ . Se prefiere muy especialmente que al menos uno de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{10}$  restantes represente  $N(Alk^1)_2$  y los demás sustituyentes restantes representen H. En este caso se prefiere que exactamente un sustituyente  $R^1$  a  $R^{10}$  restante represente  $N(Alk^1)_2$  y los demás sustituyentes restantes representen H.

En las definiciones antes descritas de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes,  $Alk^1$  puede representar preferentemente  $Alk^2$  y con especial preferencia  $Alk^3$ .

30  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan de forma preferente e independiente entre sí en cada caso OH o  $Alk^3$ . Con muy especial preferencia, un sustituyente  $R^{11}$  o  $R^{12}$  representa OH y el otro sustituyente, H.

Por un sustituyente  $R^1$  a  $R^{14}$  restante se entienden aquellos sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  que no están sustituidos por un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc.

35 Se prefieren los compuestos en los que al menos 2 de  $R^1$  a  $R^5$  representan H, especialmente los compuestos en los que al menos 3 de  $R^1$  a  $R^5$  representan H y muy especialmente los compuestos en los que al menos 4 de  $R^1$  a  $R^5$  representan H, donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^5$  restantes poseen el significado de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^5$  restantes descritos con anterioridad.

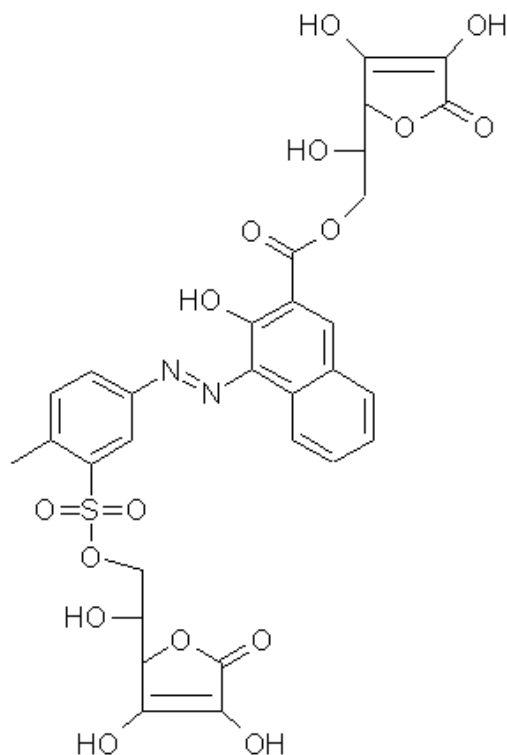
- 5 Se prefieren los compuestos en los que al menos 2 sustituyentes de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representan H, especialmente los compuestos en los que al menos 3 sustituyentes de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representan H y muy especialmente los compuestos en los que al menos 4 sustituyentes de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representan H, donde los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> restantes poseen el significado de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> restantes descritos con anterioridad.
- Por un sustituyente R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> restante se entienden aquellos sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> que no están sustituidos por un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc o que no son H.
- Se prefieren los compuestos con un sustituyente de fórmula IIa para X o con un enlace sencillo para X.
- 10 Se prefieren especialmente los compuestos en los que exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> o exactamente uno de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representa un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc.
- Se prefieren los compuestos en los que exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> o exactamente uno de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representa un sustituyente de fórmula IIIa o IIIb.
- 15 R<sup>15</sup> representa un resto ácido ascórbico de fórmula IVa o IVb o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc o IVd, donde el ácido ascórbico puede estar presente en la forma D o L o como una mezcla, en particular no equimolar, de las dos formas enantioméricas.
- R<sup>15</sup> representa preferentemente un resto ácido ascórbico de fórmula IVa-1 o IVb-1, como se ha descrito anteriormente.
- Se prefiere especialmente el 6-O-éster del ácido ascórbico, con lo que R<sup>15</sup> representa con especial preferencia un resto ácido ascórbico de fórmula IVb, donde el ácido ascórbico puede estar presente en la forma D o L o como una mezcla, en particular no equimolar, de las dos formas enantioméricas.
- 20 R<sup>15</sup> representa con muy especial preferencia un resto ácido L-ascórbico de fórmula IVb-1.
- Los compuestos de fórmula I especialmente preferidos son
- éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietílico del ácido 4-fenilazobenzoico,
- 25 éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietílico del ácido 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-benzoico,
- éster 2-(R)-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietílico del ácido 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilsulfónico o
- éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietílico del ácido 2-(5-hidroxi-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-ilazo)-benzoico.
- 30 Un compuesto de fórmula I muy especialmente preferido es
- éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietílico del ácido 4-fenilazobenzoico.
- Los compuestos de fórmula I presentan, pues, exactamente un resto ácido ascórbico de fórmula IVa, IVb, IVa-1 o IVb-1 o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc, IVd, IVc-1 o IVd-1 como conector y un resto de un compuesto azoico de fórmula V, como se describe a continuación. El conector ácido ascórbico o el conector ácido deshidroascórbico mejora la capacidad de unión de los compuestos de fórmula I, ya que mediante el conector correspondiente también se puede asociar el compuesto de fórmula I a la matriz correspondiente y/o se puede formar un enlace covalente con la matriz correspondiente. Por este y otros motivos, los compuestos de fórmula I presentan una capacidad de unión claramente mejorada en comparación con los compuestos azoicos de fórmula V descritos a continuación, por lo que la coloración de las matrices con compuestos de fórmula I se caracteriza por una marcada persistencia de la coloración, especialmente frente al lavado.
- 35
- 40 Estos conectores constituyen, además, conectores naturales cuya compatibilidad, en particular con el ser humano, ventajosamente es la apropiada. Por lo tanto, los compuestos de fórmula I también se han mejorado en general respecto a su compatibilidad, en particular con el ser humano.



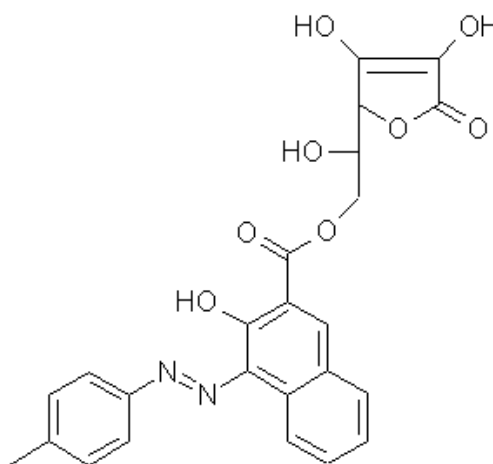
5 Con los compuestos de fórmula I también se puede lograr sorprendentemente una coloración más intensa. Por este y otros motivos, el rendimiento del proceso de coloración es mayor, pues con una concentración de uso con los mismos moles se puede lograr una coloración más intensa que con los compuestos azoicos de fórmula V descritos a continuación. Las matrices que se colorean con los compuestos de fórmula I se caracterizan, por consiguiente, por una coloración más intensa. Ventajosamente se pueden reducir así notablemente los costes, tanto durante el proceso de coloración como también en cuanto a la necesidad de repetir la coloración.

Además, los compuestos de fórmula I presentan estabilidad del color y fotoestabilidad. Asimismo se caracterizan por una biodegradabilidad mejorada, de modo que son más compatibles con el medio ambiente.

10 A modo de ejemplo, un compuesto A con dos restos ácido ascórbico presenta un momento dipolar menor que un compuesto B con tan solo un resto ácido ascórbico. Los momentos dipolares se indican entre paréntesis detrás de los compuestos.



Compuesto A (4,1491)



Compuesto B (4,8529)

15 Los momentos dipolares de los dos compuestos A y B se hallaron mediante simulaciones cuánticas del software Gaussian 03W de la empresa Gaussian Inc. Para ello se optimizó la geometría molecular mediante el método semiempírico de la química cuántica AM («Austin Model 1») y a continuación se aplicó la teoría TD-DFT (Time dependent density function theory, teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente), realizándose los cálculos de los momentos dipolares mediante el método de la teoría del funcional de la densidad B3PW91 y el conjunto de funciones de base 6-31G(d) (unidades relativas). Para el compuesto B se obtiene así, con 4,8529, un momento dipolar bastante más elevado que para el compuesto A, cuyo momento dipolar se encuentra en 4,1491.

20 Así pues, los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente, son ventajosos respecto a los compuestos con varios restos ácido ascórbico al menos en cuanto a su mayor momento dipolar, de manera que los compuestos de fórmula I pueden presentar una anfifilia mejorada frente a los compuestos con más de un resto ácido ascórbico.

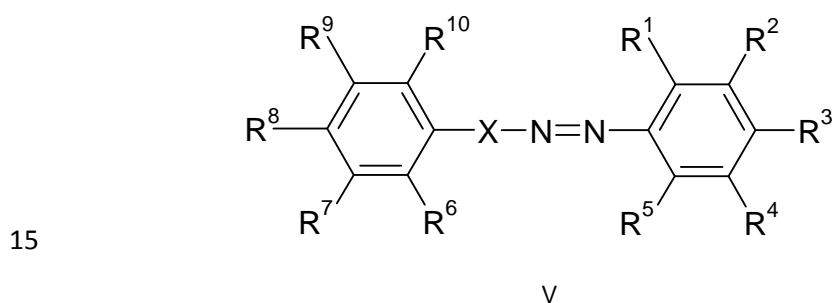
25 Mediante el uso de exactamente un resto ácido ascórbico de fórmula IVa, IVb, IVa-1 o IVb-1 o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc, IVd, IVc-1 o IVd-1 como conector, los compuestos de fórmula I pueden ser más anfífilos, por lo que los compuestos de fórmula I pueden penetrar más fácilmente en la matriz. Por este y otros motivos se puede lograr una coloración más completa y duradera, de manera que la coloración con los compuestos de fórmula I, como se han descrito con anterioridad o como preferidos, también es más productiva debido al efecto en profundidad de los compuestos de fórmula I.

30

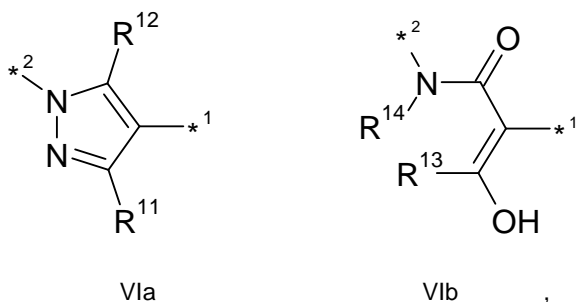
Además, por la elevada anfifilia y la gran capacidad de retención de agua de los compuestos de fórmula I se mejora notablemente la humedad en una matriz tratada con al menos un compuesto de fórmula I. Con ello se obtienen mejores propiedades estructurales de la matriz y una mayor elasticidad de la matriz.

5 En relación con la matriz preferida, el pelo, son válidas, en particular, las siguientes afirmaciones: los compuestos de fórmula I, así como los compuestos de fórmula I indicados como preferidos, colorean el pelo de forma más intensa que el colorante sin conector de ácido ascórbico. Los compuestos de fórmula I, así como los compuestos de fórmula I indicados como preferidos, son adecuados para penetrar en la corteza del pelo a través de la cutícula del pelo, lográndose así una coloración completa y duradera de todo el pelo. Los compuestos de fórmula I, así como los  
10 compuestos de fórmula I indicados como preferidos, mejoran asimismo la humedad del pelo mediante una excelente hidratación de la queratina del pelo. La humedad del pelo conlleva una mejora de las propiedades estructurales del pelo, especialmente de la elasticidad del pelo.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente, en el que en un paso de esterificación se hace reaccionar exactamente un grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc de un compuesto azoico de fórmula V,

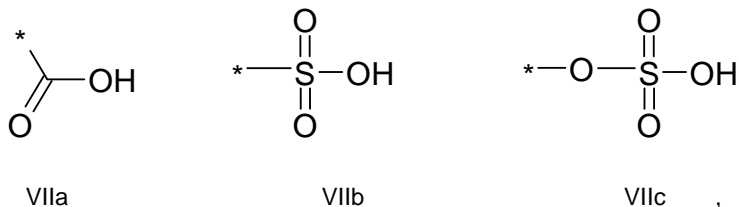


donde X representa un enlace sencillo o un sustituyente de fórmula VIa o VIb



20 donde \*1 está orientado hacia N=N,

donde exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> representa en cada caso independientemente entre sí un grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc



25 donde los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> restantes poseen el significado antes descrito, con exactamente un grupo hidroxilo en la posición cinco o seis del ácido ascórbico o del ácido deshidroascórbico.

De este modo, el conector ácido ascórbico, preferentemente ácido L-ascórbico, o ácido deshidroascórbico, preferentemente ácido L-deshidroascórbico, se une al compuesto azoico de fórmula V por esterificación a través de sus grupos OH de la posición cinco y/o seis. Según la invención se consideran, pues, compuestos azoicos de

fórmula V que presentan exactamente un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico o HO(SO<sub>2</sub>)O o sus sales o formas activadas, como por ejemplo ésteres activos, cloruros de ácido o similares.

- 5 Antes del paso de esterificación se puede activar, en un paso de activación, el grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc del compuesto azoico correspondiente de fórmula V para una esterificación posterior. Con este fin se puede producir a partir del compuesto azoico de fórmula V un éster activo, un cloruro de ácido o similar.

Además, antes del paso de esterificación y, dado el caso, antes del paso de activación se puede proteger al menos un grupo hidroxilo de la posición cinco o seis del ácido ascórbico o del ácido deshidroascórbico mediante un primer grupo protector. Asimismo se puede proteger al menos un grupo hidroxilo en la posición dos o tres del ácido ascórbico mediante un segundo grupo protector.

- 10 Después del paso de esterificación se puede disociar al menos un primer y/o un segundo grupo protector, siendo el primer y el segundo grupo protector disociables en condiciones de reacción diferentes.

Como grupos protectores se pueden utilizar los grupos protectores comúnmente conocidos y usados con frecuencia, como por ejemplo grupos metoximetilo, bencilo, sililo o similares.

- 15 Otra idea central de la invención consiste en el uso de compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente, como colorantes para una matriz, en particular con contenido proteico.

- 20 Por matriz se entiende un compuesto polimérico que como grupo funcional presenta al menos un grupo NH, NH<sub>2</sub>, SH u OH libre. Debido, entre otras cosas, a los grupos funcionales de la matriz, el derivado colorante es capaz de asociarse con la matriz y, dado el caso, de formar un enlace covalente con la matriz. Las matrices preferidas son en este caso las matrices con contenido proteico. Se prefieren especialmente la piel, el pelo y/o las uñas, y muy especialmente el pelo. Igualmente son adecuadas las matrices tales como, por ejemplo, proteínas aisladas o gelatina. Asimismo son adecuados los compuestos poliméricos sintéticos que presentan al menos uno de los grupos funcionales antes expuestos. Por consiguiente, los compuestos de fórmula I también se pueden usar para la coloración de productos textiles, incluidas las fibras sintéticas, o en general de plásticos. En lo que a la coloración de productos textiles se refiere se pueden utilizar, en particular, fibras que contengan lana, algodón o seda.

- 25 Preferentemente se usan al menos dos compuestos de fórmula I, donde los compuestos difieren en cuanto a R<sup>15</sup> y R<sup>15</sup> representa un resto ácido ascórbico de fórmula IVa o IVb o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc o IVd en forma de enantiómero L o D, respectivamente, o preferentemente un resto ácido ascórbico de fórmula IVa-1 o IVb-1 o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc-1 o IVd-1.

- 30 Tales mezclas L/D se pueden preparar por esterificación de un compuesto azoico de fórmula V con una mezcla racémica, en particular no equimolar, de ácido L- y D-ascórbico y/o ácido L- y D-deshidroascórbico, preferentemente con ácido L-ascórbico.

Otra idea según la invención consiste en un procedimiento para la coloración de una matriz, en particular con contenido proteico, en el que en un paso de coloración se colorea directamente la matriz actuando sobre la misma una dispersión y/o disolución y/o emulsión de un compuesto de fórmula I como se ha descrito anteriormente.

- 35 En un paso de tratamiento previo la matriz se puede tratar previamente con un agente de tratamiento previo para alterar y, en particular, mejorar el comportamiento de coloración de la misma. Un agente de tratamiento previo de este tipo puede ser básico, ácido o neutro, presentar un efecto oxidante, por ejemplo por la presencia de un agente oxidante como peróxido de hidrógeno, y contener, dado el caso, agua. Normalmente, el paso de tratamiento previo se realiza antes del paso de coloración.

- 40 Al mismo tiempo, los compuestos de fórmula I son muy buenos antioxidantes debido a que provienen del ácido ascórbico. Esto resulta ventajoso puesto que los procedimientos de coloración, en particular los procesos de coloración del pelo, se llevan a cabo en condiciones, por ejemplo en condiciones alcalinas en presencia de agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno y/o peróxido de amonio, que conducen a la formación de especies reactivas de oxígeno y/o nitrógeno y/o carbono (p. ej. ROS, reactive oxygen species, especies reactivas de oxígeno).
- 45 Éstas pueden dañar los tejidos adherentes como la lana, la piel o el pelo. Los antioxidantes contrarrestan este efecto.

Otro objeto de la invención son preparaciones que contienen al menos un compuesto de fórmula I como se ha descrito anteriormente. Estas preparaciones pueden contener además al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas y dermatológicas o para productos domésticos.

En las formas de realización preferidas, el al menos un compuesto de fórmula I, con los sustituyentes definidos o indicados como preferidos, se utiliza en las preparaciones de acuerdo con la invención típicamente en cantidades de 0,05 a 10% en peso, preferentemente en cantidades de 0,1% en peso a 5% en peso y con especial preferencia en cantidades de 0,5 a 2% en peso.

- 5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de tales preparaciones, como se han descrito anteriormente, en el que al menos un compuesto de fórmula I se mezcla, en particular se dispersa y/o emulsiona y/o disuelve, con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas o dermatológicas o para productos domésticos y, dado el caso, con coadyuvantes y/o cargas. Los vehículos adecuados, así como los principios activos o coadyuvantes, se describen en detalle a continuación.
- 10 En el caso de las preparaciones se trata normalmente de preparaciones para la aplicación sobre productos textiles o para la aplicación sobre la piel y el pelo de personas y animales. Ejemplos son formulaciones cosméticas o dermatológicas o productos médicos. Las preparaciones contienen en este caso un vehículo cosmética o dermatológicamente adecuado y, opcionalmente, dependiendo del perfil de propiedades deseado, otros ingredientes adecuados. Si se trata de preparaciones farmacéuticas, las preparaciones contienen en este caso un vehículo farmacéuticamente compatible y, opcionalmente, otros principios activos farmacéuticos.
- 15

Para uso tópico significa en el sentido de la invención que la preparación se usa de forma externa y local, es decir que la preparación debe ser adecuada para poder ser aplicada, por ejemplo, sobre la piel.

En el sentido de la presente invención también se utilizan de forma equivalente al término preparación los términos agente o formulación.

- 20 Las preparaciones pueden comprender o contener los componentes necesarios u opcionales mencionados, constar esencialmente de ellos o constar de ellos. Todos los compuestos o componentes que se pueden utilizar en las preparaciones o son conocidos y se pueden comprar o bien se pueden sintetizar según procedimientos conocidos.

Otras combinaciones preferidas de formas de realización se dan a conocer en las reivindicaciones.

- 25 Las preparaciones descritas que, según la invención, contienen al menos un compuesto de fórmula I también pueden contener pigmentos colorantes sin que la estructura en capas de los pigmentos esté limitada.

El pigmento colorante preferentemente deberá ser de color piel o moreno cuando se use en cantidades de 0,5 a 5% en peso. El experto está familiarizado con la elección de un pigmento correspondiente.

- 30 Las preparaciones preferidas pueden contener, además de los compuestos de fórmula I, filtros UV orgánicos, los denominados filtros solares hidrófilos o lipófilos, que actúan en la región UVA y/o la región UVB y/o IR y/o la región visible (absorbente). Estas sustancias se puede seleccionar, en particular, entre derivados de ácido cinámico, derivados de ácido salicílico, derivados de alcanfor, derivados de triazina, derivados de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato, derivados de ácido p-aminobenzoico, así como entre filtros poliméricos y filtros de silicona descritos en la solicitud WO-93/04665. Otros ejemplos de filtros UV tanto orgánicos como inorgánicos se indican en las solicitudes de patente EP-A0487404 y WO2009/077356. En lo sucesivo, los filtros UV mencionados se designan generalmente conforme a
- 35 la nomenclatura INCI (Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos).

Son especialmente adecuados para una combinación:

ácido para-aminobenzoico y sus derivados: PABA, Ethyl PABA, Ethyl dihydroxypropyl PABA, Ethylhexyl dimethyl PABA, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Escalol 507» por la empresa ISP, Glyceryl PABA, PEG-25 PABA, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul P25» por la empresa BASF.

- 40 Salicilatos: Homosalate, distribuido bajo el nombre de «Eusolex HMS» por la empresa Merck; Ethylhexyl salicylate, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Neo Heliopan OS» por la empresa Symrise, Dipropylene glycol salicylate, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Dipsal» por la empresa Scher, TEA salicylate, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Neo Heliopan TS» por la empresa Symrise.

- 45 Derivados de  $\beta,\beta$ -difenilacrilato Octocrylene, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Eusolex® OCR» por la empresa Merck, «Uvinul N539» por la empresa BASF, Etocrylene, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul N35» por BASF.

Derivados de benzofenona: Benzophenone-1, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul 400»; Benzophenone-2, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul D50»; Benzophenone-3 u Oxybenzone,

5 distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul M40»; Benzophenone-4, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul MS40»; Benzophenone-9, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul DS-49» por la empresa BASF, Benzophenone-5, Benzophenone-6, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Helisorb 11» por la empresa Norquay, Benzophenone-8, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Spectra-Sorb UV-24» por la empresa American Cyanamid, Benzophenone-12 n-hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl) benzoate o 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, distribuido por la empresa Merck, Darmstadt, bajo el nombre de Eusolex® 4360.

10 Derivados de bencilidenalcanfor: 3-Benzylidenecamphor, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Mexoryl SD» por la empresa Chimex, 4-Methylbenzylidenecamphor, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Eusolex 6300» por la empresa Merck, ácido bencilidenalcanforsulfónico, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Mexoryl SL» por la empresa Chimex, Camphor benzalkonium methosulfate, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Mexoryl SO» por la empresa Chimex, ácido tereftalidencialcanforsulfónico, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Mexoryl SX» por la empresa Chimex, poliacrilamidometilbencilidenalcanfor, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Mexoryl SW» por la empresa Chimex.

15 Derivados de fenilbenzimidazol: Ácido fenilbenzimidazolsulfónico, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Eusolex 232» por la empresa Merck, fenildibenzimidazoltetrasulfonato disódico, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Neo Heliopan AP» por la empresa Symrise.

20 Derivados de fenilbenzotriazol: Drometrizole trisiloxane, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Silatrizole» por la empresa Rhodia Chimie, metilbis(benzotriazolil)-tetrametilbutilfenol en forma sólida, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «MIXXIM BB/100» por la empresa Faimount Chemical, o en forma micronizada como dispersión acuosa, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Tinosorb M» por la empresa BASF.

Derivados de triazina: Ethylhexyltriazone, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvinul T150» por la empresa BASF, Diethylhexylbutamidotriazone, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Uvasorb HEB» por la empresa Sigma 3V, 2,4,6-tris(diisobutyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine o 2,4,6-Tris-(biphenyl)-1,3,5-triazine.

25 Derivados de antranilina: Menthyl anthranilate, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Neo Heliopan MA» por la empresa Symrise.

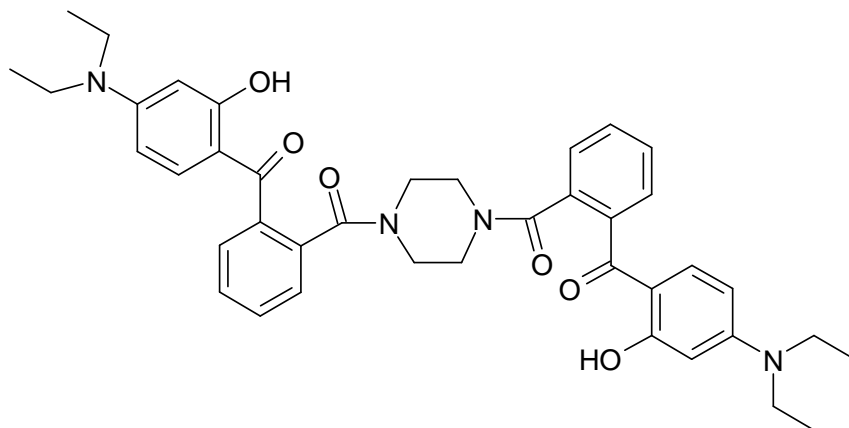
Derivados de imidazol: Propionato de etilhexildimetoxibencilidendioxoimidazolina.

Derivados de benzalmalonato: Poliorganosiloxanos que contienen grupos funcionales benzalmalonato, como, por ejemplo, Polysilicone-15, distribuido, por ejemplo, bajo el nombre de «Parsol SLX» por la empresa Hoffmann LaRoche.

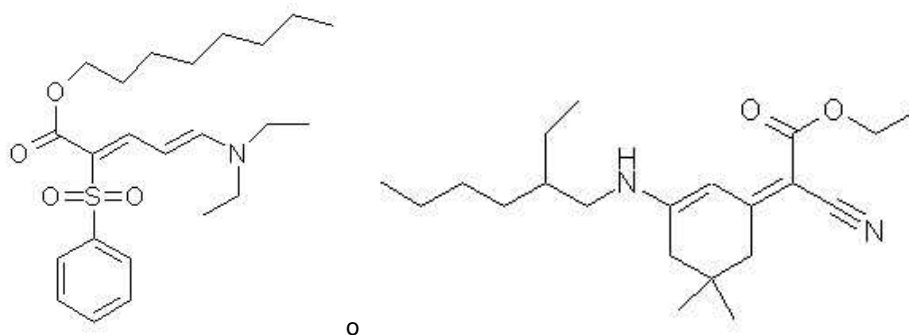
30 Derivados de 4,4-diarilbutadieno: 1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

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

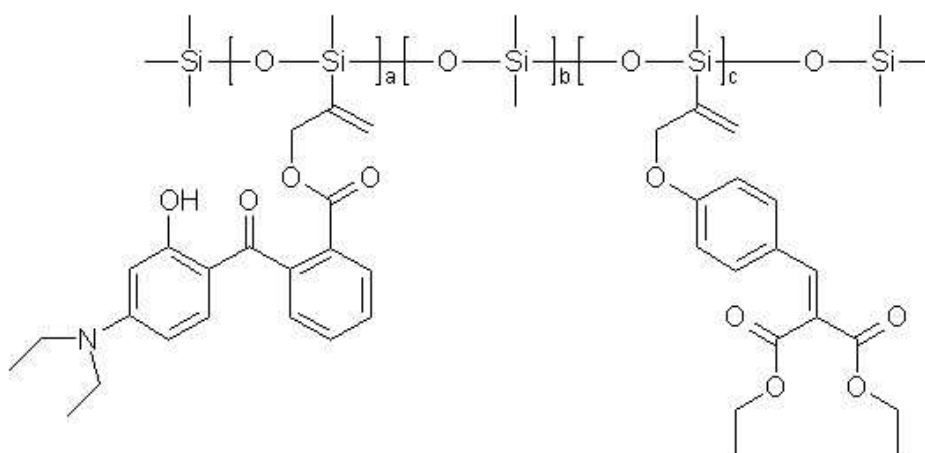
Derivados de piperazina como, por ejemplo, el compuesto



35 o los filtros UV con las estructuras siguientes:



También se pueden usar filtros UV basados en copolímeros de polisiloxano con una distribución estadística según la fórmula siguiente, donde, p.ej., a = 1,2; b = 58 y c = 2,8:



- 5 Los compuestos que se exponen en la lista sólo se deben considerar como ejemplos. Evidentemente también se pueden utilizar otros filtros UV.

Las sustancias orgánicas adecuadas protectoras frente a UV se han de seleccionar preferentemente de la siguiente lista: Ethylhexyl salicylate, Phenylbenzimidazolesulfonic acid, Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-5, n-Hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate, 4-Methylbenzylidene camphor, Terephthalylidenedicamphorsulfonic acid, Disodium phenyldibenzimidazole tetrasulfonate, Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol, Ethylhexyl Triazone, Diethylhexyl Butamido Triazone, Drometizole trisiloxane, Polysilicone-15, 1,1-Dicarboxy(2,2'-dimethylpropyl)-4,4-diphenylbutadiene, 2,4-Bis[5-(dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl(4-phenyl)imino]-6-(2-ethylhexyl)imino-1,3,5-triazine y mezclas de ellos.

- 15 Normalmente, estos filtros UV orgánicos se introducen en las formulaciones en cantidades de 0,01 por ciento en peso hasta 20 por ciento en peso, preferentemente de 1% en peso hasta 10% en peso.

Las preparaciones preferidas pueden contener, además de los compuestos de fórmula I y los, dado el caso, demás filtros UV orgánicos como se han descrito anteriormente, otros filtros UV inorgánicos, los denominados filtros UV en forma de partículas.

- 20 Estas combinaciones con filtros UV en forma de partículas son posibles tanto en polvo como en dispersión o pasta de los siguientes tipos.

En este caso se prefieren los del grupo de dióxidos de titanio, como p.ej. dióxido de titanio recubierto (p.ej. Eusolex® T-2000, Eusolex® T-AQUA, Eusolex® T-AVO, Eusolex® T-OLEO), óxidos de cinc (p.ej. Sachtotec®), óxidos de hierro o también óxidos de cerio y/u óxidos de circonio.

- 25 Asimismo son posibles las combinaciones con dióxido de titanio u óxido de cinc pigmentario, siendo el tamaño de partícula de estos pigmentos mayor o igual a 200 nm, por ejemplo Hombitan® FG u Hombitan® FF-Pharma.

También puede resultar ventajoso que las preparaciones contengan filtros UV inorgánicos tratados posteriormente con métodos habituales, como se describen, por ejemplo, en *Cosmetics & Toiletries*, febrero de 1990, vol. 105, págs. 53-64. En este caso se pueden elegir uno o varios de los siguientes componentes de tratamiento posterior: aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos, agentes tensioactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de sodio, potasio, cinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, polietilenos, siliconas, proteínas (especialmente colágenos o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, óxido de aluminio, otros óxidos metálicos, fosfatos tales como hexametáfosfato sódico o glicerina.

5

Los filtros UV en forma de partículas utilizados con preferencia son:

10 - dióxidos de titanio no tratados como, por ejemplo, los productos Microtitanium Dioxide MT 500 B de la empresa Tayca; dióxido de titanio P25 de la empresa Degussa.

- Dióxidos de titanio micronizados tratados posteriormente con tratamiento posterior de óxido de aluminio y dióxido de silicio, como por ejemplo el producto Microtitanium Dioxide MT 100 SA de Tayca; o el producto «Tioveil Fin» de la empresa Uniqema,

15

- Dióxidos de titanio micronizados tratados posteriormente con tratamiento posterior de óxido de aluminio y/o estearato/laurato de aluminio, como por ejemplo Microtitanium Dioxide MT 100 T de la empresa Tayca, Eusolex T-2000 de la empresa Merck.

- Dióxidos de titanio micronizados tratados posteriormente con tratamiento posterior de óxido de hierro y/o estearato de hierro, como por ejemplo el producto «Microtitanium Dioxide MT 100 F» de la empresa Tayca,

20

- Dióxidos de titanio micronizados tratados posteriormente con tratamiento posterior de dióxido de silicio, óxido de aluminio y silicona, como por ejemplo el producto «Microtitanium Dioxide MT 100 SAS» de la empresa Tayca,

- Dióxidos de titanio micronizados tratados posteriormente con hexametáfosfato sódico, como por ejemplo el producto «Microtitanium Dioxide MT 150 W» de la empresa Tayca.

Los dióxidos de titanio micronizados tratados, usados para la combinación, también pueden estar tratados posteriormente con:

25

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

- 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 silicona; como por ejemplo el producto UV-Titan M262 de la empresa Sachtleben,

30

- Hexametáfosfato sódico y polivinilpirrolidona,

- Polidimetilsiloxanos, como por ejemplo el producto 70250 Cardre UF TiO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> de la empresa Cardre,

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

Asimismo puede ser ventajosa la combinación con los siguientes productos:

35

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 tratados posteriormente, como por ejemplo los siguientes productos:

o «Zinc Oxide CS-5» de la empresa Toshiba (ZnO tratado posteriormente con polimetilhidrogenosiloxano)

o Nanogard Zinc Oxide FN de la empresa Nanophase Technologies

40

o «SPD-Z1» de la empresa Shin-Etsu (ZnO tratado posteriormente con un polímero acrílico injertado con silicona, disperso en ciclodimetilsiloxano

o «Escalol Z100» de la empresa ISP (ZnO tratado posteriormente con óxido de aluminio, disperso en una mezcla de copolímeros de metoxicinamato de etilhexilo/PVP-hexadeceno/meticona)

45

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

o Micropigmento de óxido de cerio no tratado, por ejemplo con la denominación «Colloidal Cerium Oxide» de la empresa Rhone Poulenc

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

5 A modo de ejemplo, también se pueden utilizar mezclas de diferentes óxidos metálicos, 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. Además se pueden usar mezclas de óxido de aluminio, dióxido de silicio y dióxido de titanio tratado posteriormente con silicona, mezclas de óxido de cinc, como por ejemplo el producto UV-Titan M261 de la empresa Sachtleben, en combinación con un protector contra UV según la invención.

10 Normalmente, estos filtros UV inorgánicos se introducen en las preparaciones en cantidades de 0,1 por ciento en peso hasta 25 por ciento en peso, preferentemente de 2% en peso hasta 10% en peso.

Mediante la combinación de uno o varios de los compuestos mencionados con efecto de filtro UV se puede optimizar el efecto protector contra los efectos perjudiciales de la radiación UV.

Todos los filtros UV mencionados también se pueden utilizar en forma encapsulada. En particular es ventajoso utilizar los filtros UV orgánicos en forma encapsulada.

15 Así, las cápsulas se introducen en las preparaciones que se han de utilizar según la invención preferentemente en cantidades tales que garanticen que el filtro UV encapsulado se encuentre en la preparación en las proporciones de porcentaje en peso anteriormente mencionadas.

20 Las preparaciones preferidas también pueden contener al menos un principio activo cosmético adicional, elegido, por ejemplo, entre antioxidantes, principios activos antienvjecimiento, principios activos anticelulíticos, sustancias autobronceadoras, principios activos aclarantes de la piel o vitaminas.

25 Los colorantes según la invención también se pueden combinar con todos los principios activos y coadyuvantes que se enumeran sistemáticamente en el documento WO2009/098139. Estas sustancias se incluyen, en particular, en las categorías de uso allí expuestas «Hidratantes y humectantes», «Agentes descamantes», «Agentes para mejorar la función de barrera», «Agentes despigmentantes», «Antioxidantes», «Agentes de relajación y de desconstrucción dérmicas», «Agentes de antiglicación», «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 fomentar la maduración de la envoltura córnea», «Inhibidores de la NO-sintasa», «Antagonistas del receptor benzodiazepínico periférico (PBR)», «Agentes para aumentar la actividad de las glándulas sebáceas», «Agentes para estimular el metabolismo energético de las células», «Agentes tensores», «Agentes reestructurantes de grasa», «Agentes adelgazantes», «Agentes para fomentar la microcirculación cutánea», «Calmantes o antiirritantes», «Agentes seborreguladores o antiseborreicos», «Astringentes», «Agentes cicatrizantes», «Agentes antiinflamatorios», «Agentes antiacné».

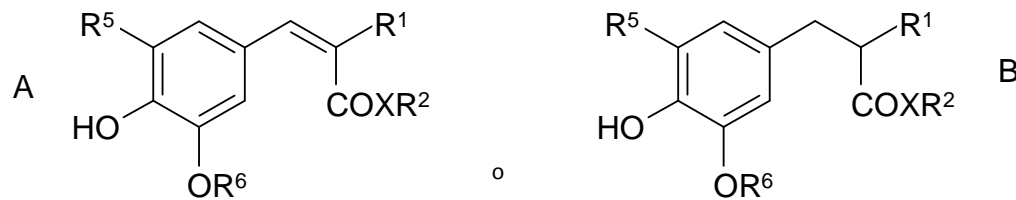
35 El efecto protector de las preparaciones contra el estrés oxidativo o contra el efecto de los radicales se puede mejorar añadiendo a las preparaciones uno o más antioxidantes, y el experto no tendrá dificultades para seleccionar antioxidantes que actúen con la rapidez o el retraso en el tiempo adecuados.

40 Existen muchas sustancias probadas y conocidas a partir de la bibliografía especializada que pueden utilizarse como antioxidantes, p.ej. aminoácidos (p.ej. glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (p.ej. ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (p.ej. anserina), carotenoides, carotenos (p.ej.  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipoico y sus derivados (p.ej. ácido dihidrolipoico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (p.ej. tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres glicosílicos, N-acetílicos, metílicos, etílicos, propílicos, amílicos, butílicos y laurílicos, palmitoílicos, oleílicos,  $\gamma$ -linoleílicos, colesterílicos y glicerílicos) así como sus sales, dilauriltiodipropionato, diesteariltiodipropionato, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (p.ej. butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosis tolerables muy bajas (p.ej. de pmol hasta  $\mu$ mol/kg), además de quelantes (metálicos) (p.ej. ácidos  $\alpha$ -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fitínico, lactoferrina),  $\alpha$ -hidroxiácidos (p.ej. ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extracto biliar, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados, vitamina C y derivados (p.ej. ascorbilpalmitato, ascorbilfosfato de magnesio, ascorbilacetato), tocoferol y derivados (p.ej. acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (p.ej. palmitato de vitamina A) así como el benzoato de coniferilo de benjuí, ácido rutínico y sus derivados,  $\alpha$ -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfuralidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido nordohidroguajárico, tri-hidroxitirofenona, quercitina, ácido úrico y sus



derivados, manosa y sus derivados, zinc y sus derivados (p.ej. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), selenio y sus derivados (p.ej. selenmetionina), estilbeno y sus derivados (p.ej. óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno).

También son antioxidantes adecuados los compuestos de las fórmulas A o B



5 en los que

R<sup>1</sup> se puede elegir del grupo -C(O)CH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -C(O)NH<sub>2</sub> y -C(O)N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>,

X significa O o NH,

R<sup>2</sup> representa un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

R<sup>3</sup> representa un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de C,

10 R<sup>4</sup> representa independientemente en cada caso H o un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de C,

R<sup>5</sup> representa H o un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de C o un alcoxi de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de C y

R<sup>6</sup> representa un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de C,

15 preferentemente derivados del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-malónico y/o del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-malónico, con especial preferencia éster bis-(2-etilhexílico) del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-malónico (p.ej. Oxynex<sup>®</sup> ST Liquid) y/o éster bis-(2-etilhexílico) del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-malónico (p.ej. RonaCare<sup>®</sup> AP).

20 Asimismo se prefiere la combinación con éster bis-isopropílico del ácido 2-(4-hidroxi-3-metoxibenciliden)-malónico o éster bis-isopropílico del ácido 2-(4-hidroxi-3-metoxibencil)-malónico (vanilidenmalonato de diisopropilo hidrogenado). Lo mismo es válido para los ésteres bis-etílicos correspondientes.

25 Asimismo las mezclas de antioxidantes son adecuadas para su uso en preparaciones cosméticas según la invención. Las mezclas conocidas y comerciales son, por ejemplo, mezclas que contienen como componentes activos lecitina, L-(+)-ascorbilpalmitato y ácido cítrico, tocoferoles naturales, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (p.ej. Oxynex<sup>®</sup> K LIQUID), extractos de tocoferol de fuentes naturales, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (p.ej. Oxynex<sup>®</sup> L LIQUID), DL- $\alpha$ -tocoferol, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido cítrico y lecitina (p.ej. Oxynex<sup>®</sup> LM) o butilhidroxitolueno (BHT), L-(+)-ascorbilpalmitato y ácido cítrico (p.ej. Oxynex<sup>®</sup> 2004). Los antioxidantes de este tipo se suelen utilizar con los compuestos según la invención en dichas composiciones en unas proporciones de porcentaje en peso comprendidas en el intervalo de 1000:1 hasta 1:1000, preferentemente en proporciones de porcentaje en peso de 100:1 hasta 1:100.

30 Entre los fenoles que se pueden utilizar según la invención, los polifenoles que provienen en parte de materias naturales son especialmente interesantes para aplicaciones en el sector alimentario, cosmético o farmacéutico. Por ejemplo, los flavonoides o bioflavonoides, que se conocen principalmente como colorantes vegetales, a menudo tienen un potencial antioxidante.

35 A menudo se nombra la quercetina (cianidanol, cyanidenolon 1522, meletina, sofofetina, ericina, 3,3',4',5,7-pentahidroxiflavona) como un antioxidante especialmente efectivo.

40 Los principios activos antienvjecimiento adecuados, en especial para preparaciones para el cuidado de la piel, son preferentemente los denominados solutos compatibles. Se trata de sustancias que participan en la regulación osmótica de plantas o microorganismos y que se pueden aislar de estos organismos. Bajo el concepto de solutos compatibles también se incluyen los osmolitos descritos en la solicitud de patente alemana DE-A-10133202. Los osmolitos adecuados son, por ejemplo, polioles, compuestos de metilamina y aminoácidos, así como sus

- 5 precusores, respectivamente. En el sentido de la solicitud de patente alemana DE-A-10133202, se entiende como osmolito en particular sustancias del grupo de los polioles, como por ejemplo mio-inositol, manitol o sorbitol y/o una o varias de las sustancias con efecto osmolítico que se presentan a continuación: taurina, colina, betaína, fosforilcolina, glicerofosforilcolina, glutamina, glicina,  $\alpha$ -alanina, glutamato, aspartato, prolina y taurina. Los precusores de estas sustancias son por ejemplo glucosa, polímeros de glucosa, fosfatidilcolina, fosfatidilinositol, fosfatos inorgánicos, proteínas, péptidos y ácidos poliamínicos. Los precusores son, por ejemplo, compuestos que se transforman en osmolitos a través de etapas metabólicas.
- 10 Se usan como solutos compatibles preferentemente sustancias escogidas del grupo formado por ácidos piridincarboxílicos (como ectoína e hidroxiectoína), prolina, betaína, glutamina, difosfoglicerato cíclico, N-acetilornitina, N-óxido de trimetilamina, di-mio-inositol-fosfato (DIP), 2,3-difosfoglicerato cíclico (cDPG), 1,1-diglicerol-fosfato (DGP),  $\beta$ -manosilglicerato (firoína),  $\beta$ -manosilgliceramida (firoína A) o/y di-manosil-di-inositolfosfato (DMIP) o un isómero óptico, derivado, p.ej. un ácido, una sal o un éster, de estos compuestos o combinaciones de ellos.
- 15 Además, entre los ácidos pirimidincarboxílicos se deben mencionar en especial la ectoína (ácido (S)-1,4,5,6-tetrahidro-2-metil-4-pirimidincarboxílico) y la hidroxiectoína (ácido (S,S)-1,4,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-2-metil-4-pirimidincarboxílico) y sus derivados.
- Como principios activos antienvjecimiento se pueden usar adicionalmente productos de la empresa Merck, como por ejemplo 5,7-dihidroxi-2-metil-cromona, comercializada bajo el nombre comercial de RonaCare®Luremine, o los productos comerciales Ronacare®Isoquercetin, Ronacare®Tiliosid o Ronacare®Cyclopeptide 5.
- 20 Las preparaciones según la invención también pueden contener como componente adicional al menos un autobronceador
- Como autobronceadores ventajosos se pueden utilizar, entre otros, los siguientes:
- 1,3-dihidroxiacetona, glicerolaldehído, hidroximetilgloxal,  $\gamma$ -dialdehído, eritrolosa, 6-aldo-D-fructosa, ninhidrina, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (juglón) o 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lawsona). Se prefiere muy especialmente 1,3-dihidroxiacetona, eritrolosa o su combinación.
- 25 Las preparaciones también pueden contener uno o varios principios activos aclarantes de la piel, los denominados agentes despigmentantes. Los principios activos aclarantes de la piel pueden ser, en principio, todos los principios activos conocidos por el especialista. Ejemplos de compuestos con actividad aclarante de la piel son hidroquinona, ácido kójico, arbutina, aloesina o rucinol.
- 30 Las preparaciones que se han de utilizar pueden contener vitaminas como ingredientes adicionales. Se prefieren vitaminas y derivados de vitaminas escogidos entre vitamina A, propionato de vitamina A, palmitato de vitamina A, acetato de vitamina A, retinol, vitamina B, clorhidrato de tiamina (vitamina B<sub>1</sub>), riboflavina (vitamina B<sub>2</sub>), amida del ácido nicotínico, vitamina C (ácido ascórbico), vitamina D, ergocalciferol (vitamina D<sub>2</sub>), vitamina E, DL- $\alpha$ -tocoferol, acetato de tocoferol E, hidrogenosuccinato de tocoferol, vitamina K<sub>1</sub>, esculina (principio activo de la vitamina P), tiamina (vitamina B<sub>1</sub>), ácido nicotínico (niacina), piridoxina, piridoxal, piridoxamina, (vitamina B<sub>6</sub>), ácido pantoténico,
- 35 biotina, ácido fólico y cobalamina (vitamina B<sub>12</sub>), en particular se prefieren vitamina C y sus derivados, DL- $\alpha$ -tocoferol, acetato de tocoferol E, ácido nicotínico, ácido pantoténico y biotina. Para el uso cosmético, las vitaminas habitualmente se añaden con las mezclas previas o preparaciones con contenido en flavonoides en un intervalo de 0,01 a 5,0% en peso, respecto al peso total. Las aplicaciones nutricionales se orientan por las necesidades vitamínicas recomendadas en cada caso.
- 40 Los retinoides descritos son también al mismo tiempo principios activos anticelulíticos eficaces. Un principio activo anticelulítico igualmente conocido es la cafeína.
- Los componentes mencionados de la preparación se pueden incorporar de forma habitual con técnicas conocidas para el especialista.
- 45 Son adecuadas las preparaciones para uso externo, por ejemplo como crema o leche (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), loción o emulsión en forma de geles o disoluciones oleoalcohólicas, oleoacuosa o acuoalcohólicas que se pueden pulverizar sobre la piel. Pueden existir como barras sólidas o se pueden preparar como aerosoles. Para un uso interno son adecuadas formas de administración como cápsulas, grageas, polvos, disoluciones de comprimidos o disoluciones.
- 50 Como forma de aplicación de las preparaciones que se han de utilizar se mencionan p.ej.: disoluciones, suspensiones, emulsiones, emulsiones PIT, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, preparados de limpieza con tensioactivos, aceites, aerosoles y sprays.

Los aditivos preferidos provienen del grupo de conservantes, estabilizantes, solubilizantes, colorantes y aromatizantes.

- 5 Las pomadas, pastas, cremas y geles pueden contener vehículos habituales adecuados para la administración tópica, p.ej. grasas animales y vegetales, ceras, parafinas, almidón, tragacanto, derivados de celulosa, polietilenglicoles, silicona, bentonita, ácido silícico, talco y óxido de cinc o mezclas de estas sustancias.

Los polvos y sprays pueden contener los vehículos convencionales, p.ej. lactosa, talco, ácido silícico, hidróxido de aluminio, silicato de calcio y polvo de poliamida o mezclas de estas sustancias. Además, los sprays pueden contener los propulsores convencionales volátiles licuados, p.ej. clorofluorocarbonos, propano/butano o éter dimetílico. Ventajosamente también se puede utilizar aire comprimido.

- 10 Las disoluciones y emulsiones pueden contener los vehículos convencionales, como disolventes, solubilizantes y emulsionantes, p.ej. agua, etanol, isopropanol, carbonato de etilo, acetato de etilo, alcohol bencílico, benzoato de bencilo, propilenglicol, 1,3-butilglicol, aceites, en particular aceite de semillas de algodón, de cacahuete, de semillas de maíz, de oliva, de ricino y de sésamo, ésteres de ácidos grasos de glicerina, polietilenglicoles y ésteres de los ácidos grasos de sorbitán o mezclas de estas sustancias.

- 15 Un solubilizante preferido es en general el éster metílico de 2-isopropil-5-metil-ciclohexanocarbonil-D-alanina.

Las suspensiones pueden contener los vehículos convencionales como diluyentes, p.ej. agua, etanol o propilenglicol, agentes de suspensión, p.ej. alcoholes isoestearílicos etoxilados, éster de polioxietilensorbitol y éster de polioxietilensorbitán, celulosa microcristalina, metahidróxido de aluminio, bentonita, agar-agar y tragantano o mezclas de estas sustancias.

- 20 Los jabones pueden contener los vehículos convencionales como sales alcalinas de ácidos grasos, sales de hemiésteres de ácidos grasos, hidrolizados de ácidos grasos y proteínas, isotionatos, lanolina, alcohol graso, aceites vegetales, extractos vegetales, glicerina, azúcar o mezclas de estas sustancias.

- 25 Los productos de limpieza con tensioactivos pueden contener los vehículos convencionales como sales de sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos, hemiésteres del ácido sulfosuccínico, hidrolizados de ácido graso-proteína, isotionatos, derivados de imidazolio, metiltauratos, sarcosinatos, etersulfatos de amidas grasas, alquilamidobetaínas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites naturales y sintéticos, derivados de lanolina, ésteres etoxilados de glicerina-ácidos grasos o mezclas de estas sustancias.

- 30 Los aceites faciales y corporales pueden contener los vehículos convencionales, como aceites sintéticos, como ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aceites de silicona, aceites naturales como aceites vegetales y extractos vegetales oleosos, aceites de parafina, aceites de lanolina o mezclas de estas sustancias.

Otras formas de aplicación cosmética típicas son también los lápices de labios, los lápices de protección labial, maquillaje en polvo, emulsión y cera, así como preparados de protección solar, para antes y después del sol.

En particular, las emulsiones también pertenecen a las formas de preparación preferidas.

- 35 Las emulsiones son ventajosas y contienen p.ej. las grasas, aceites y ceras mencionados y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante como el que se utiliza preferentemente para una preparación de este tipo.

La fase lipídica puede escogerse de forma ventajosa del siguiente grupo de sustancias:

- Aceites minerales, ceras minerales
  - Aceites, como triglicéridos del ácido cáprico o del ácido caprílico, otros aceites naturales como p.ej. el aceite de ricino;
  - Grasas, ceras y otros cuerpos grasos naturales y sintéticos, preferentemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes con pocos C, p.ej. con isopropanol, propilenglicol o glicerina, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanóicos con pocos C o con ácidos grasos;
  - Aceites de silicona como dimetilpolisiloxanos, dietilpolisiloxanos, difenilpolisiloxanos así como mezclas de éstos.
- 40

La fase oleosa de emulsiones, oleogeles o hidrodispersiones o lipodispersiones, en el sentido de la presente invención, se escoge de forma ventajosa del grupo de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C, del grupo de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C. Entonces, tales aceites de éster pueden escogerse de forma ventajosa del grupo de isopropilmiristato, isopropilpalmitato, isopropilsteárate, isopropiloleato, n-butilsteárate, n-hexilaurato, n-deciloato, isoocilsteárate, isononilsteárate, isononilisononanoato, 2-etilhexilpalmitato, 2-etilhexilaurato, 2-hexildecilsteárate, 2-octildecilpalmitato, oleiloato, oleilerucato, eruciloato, erucilerucato así como mezclas sintéticas, parcialmente sintéticas o naturales de tales ésteres, p.ej. aceite de jojoba.

La mezcla según la invención pueden contener preferentemente coadyuvantes, como por ejemplo aceites cosméticos (p.ej. triglicéridos caprílicos/cápricos, benzoatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, isopropilmiristato, benzoatos de arilalquilo, como por ejemplo benzoato de fenitilo (X-Tend 226) o componentes oleosos de la marca Cosmacol como tartrato de dimiristilo, citratos de alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>, lactatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, salicilatos de tridecilo, octanoatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, malatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, citratos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, tartratos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>), o coadyuvantes polares próticos (p.ej. propilenglicol, glicerina, isopropanol, etanol) o los denominados solubilizantes (p. ej. butilftalimida, isopropilftalimida, dimetilisosorbida).

Además, la fase oleosa puede escogerse de forma ventajosa del grupo de hidrocarburos y ceras lineales o ramificadas, aceites de silicona, éteres dialquílicos, del grupo de alcoholes saturados o insaturados, lineales o ramificados, así como de triglicéridos de ácidos grasos, sobretodo el éster triglicérico de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C. Los triglicéridos de ácidos grasos pueden escogerse de forma ventajosa, por ejemplo, del grupo de aceites sintéticos, parcialmente sintéticos y naturales, p.ej. aceite de oliva, de girasol, de soja, de cacahuete, de colza, de almendra, de palma, de coco, de grano de palma y otros parecidos.

También es ventajoso en el sentido de la presente invención utilizar cualquier mezcla de tales componentes de aceites y ceras. Dado el caso, también puede ser ventajoso incorporar ceras, por ejemplo, cetilpalmitato, como único componente lipídico de la fase oleosa.

La fase acuosa de las preparaciones que se han de utilizar contiene de forma ventajosa, dado el caso, alcoholes, dioles o polioles con pocos C, así como sus éteres, preferentemente etanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, etilenglicolmonoetil- o -monobutiléter, propilenglicolmonometil-, -monoetil- o -monobutiléter, dietilenglicolmonometil- o -monoetiléter y productos análogos, también alcoholes con pocos C, p.ej. etanol, isopropanol, 1,2-propanodiol, glicerina, así como en particular uno o varios espesantes, que puede o pueden escogerse de forma ventajosa del grupo de dióxido de silicio, silicatos de aluminio, polisacáridos o sus derivados, p.ej. ácido hialurónico, goma de xantano, hidroxipropilmetilcelulosa, de forma particularmente ventajosa del grupo de poliácridatos, preferentemente un poliácridato del grupo de los llamados carbopoles de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984, solos o combinados.

En particular se utilizan mezclas de los disolventes anteriormente mencionados. En el caso de disolventes alcohólicos, el agua puede ser otro componente.

Las emulsiones son ventajosas y contienen p.ej. las grasas, aceites y ceras mencionados y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsionante como el que se utiliza preferentemente para una formulación de este tipo.

En una forma de realización preferida, las preparaciones que se han de utilizar contienen tensioactivos hidrófilos. Los tensioactivos hidrófilos se escogen preferentemente del grupo de alquilglucósidos, acilactilatos, betaínas, así como cocoanfoacetatos.

Es igualmente ventajoso utilizar materias primas y coadyuvantes naturales o sintéticos o mezclas que destacan por un contenido eficaz de principios activos utilizados según la invención, por ejemplo Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

Las preparaciones cosméticas y dermatológicas pueden presentarse en diversas formas. Así pueden representar, por ejemplo, una disolución, una preparación sin 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, una barra sólida, una pomada o incluso un aerosol. También es ventajoso incorporar ectoína encapsulada, p.ej. en matrices de colágeno y otros materiales de encapsulación convencionales, p.ej. como encapsulaciones de celulosa, encapsulada en gelatina, matrices de cera o liposomas. En particular han resultado favorables las matrices de cera como las que se describen en el documento DE-A-43 08 282. Se prefieren las emulsiones. En especial se prefieren las emulsiones O/W. Las emulsiones, emulsiones W/O y O/W se obtienen de la forma habitual.

Como emulsionantes se pueden utilizar, por ejemplo, los emulsionantes W/O y O/W conocidos. Es ventajoso utilizar otros co-emulsionantes convencionales en las emulsiones O/W preferidas.

- 5 De forma ventajosa se escogen como co-emulsionantes, por ejemplo, emulsionantes O/W preferentemente del grupo de sustancias con valores HLB de 11-16, se prefieren en particular las sustancias con valores HLB de 14,5-15,5, siempre y cuando los emulsionantes O/W presenten restos R y R' saturados. Si los emulsionantes O/W presentan restos R y/o R' insaturados o derivados isoalquílicos, el valor HLB preferente de tales emulsionantes puede ser también menor o mayor.

Es ventajoso escoger etoxilatos de alcoholes grasos del grupo de estearilalcoholes, cetilalcoholes, cetilestearilalcoholes (cetearilalcoholes) etoxilados.

- 10 Además es ventajoso escoger los etoxilatos de ácidos grasos del siguiente grupo:

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.

De forma ventajosa, como ácido alquiletercarboxílico o sus sales se puede utilizar el lauret-11-carboxilato sódico. De forma ventajosa, como alquiletersulfato se puede utilizar el lauret-14-sulfato sódico. De forma ventajosa, como derivado de colesterol etoxilado se puede utilizar el polietilenglicol(30)colesteriléter. También ha dado buen resultado el polietilenglicol(25)sojaesterol. De forma ventajosa, como triglicérido etoxilado se puede utilizar el glicérido polietilenglicol(60) Evening Primrose (Evening Primrose = onagra o prímula).

- 30

Además, es ventajoso escoger los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicolglicerina del grupo de polietilenglicol(20)glicerillaurato, polietilenglicol(21)glicerillaurato, polietilenglicol(22)glicerillaurato, polietilenglicol(23)glicerillaurato, polietilenglicol(6)glicerilcaprato/caprinato, polietilenglicol(20)gliceriloleato, polietilenglicol(20)glicerilisoestearato, polietilenglicol(18)gliceriloleato(cocoato).

- 35 Asimismo, es favorable escoger los ésteres de sorbitán del grupo de polietilenglicol(20)sorbitanmonolaurato, polietilenglicol(20)sorbitanmonoestearato, polietilenglicol(20)sorbitanmonoisoestearato, polietilenglicol(20)sorbitanmonopalmitato, polietilenglicol(20)sorbitanmonooleato.

Como emulsionantes W/O opcionales, aunque ventajosos dado el caso según la invención, se pueden utilizar:

alcoholes grasos con 8 a 30 átomos de carbono, monoglicerínesteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, diglicerínesteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, monoglicerínesteres de alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, diglicerínesteres de alcoholes saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, propilenglicolésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C, así como sorbitanésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, lineales y/o ramificados con una longitud de cadena de 8 a 24, en particular de 12-18 átomos de C.

Los emulsionantes W/O especialmente ventajosos son glicerilmonoestearato, glicerilmonoisoestearato, glicerilmonomiristato, glicerilmonooleato, diglicerilmonoestearato, diglicerilmonoisoestearato, propilenglicolmonoestearato, propilenglicolmonoisoestearato, propilenglicolmonocaprilato, propilenglicolmonolaurato, sorbitanmonoisoestearato, sorbitanmonolaurato, sorbitanmonocaprilato, sorbitanmonoisooleato, sacarosadiestearato, cetilalcohol, estearilalcohol, araquidilalcohol, behenilalcohol, isobehenilalcohol, selaquilalcohol, quimilalcohol, polietilenglicol(2)esteariléter (Steareth-2), glicerilmonolaurato, glicerilmonocaprinato, glicerilmonocaprilato o PEG-30-dipolihidroxiestearato.

La preparación puede contener adyuvantes cosméticos que se utilizan habitualmente en este tipo de preparaciones, como p.ej. espesantes, emolientes, hidratantes, tensioactivos, emulsionantes, conservantes, agentes antiespumantes, perfumes, ceras, lanolina, propulsores, colorantes y/o pigmentos y otros ingredientes utilizados habitualmente en cosmética.

Como medio de dispersión o solubilización se puede utilizar un aceite, cera u otros cuerpos grasos, un monoalcohol inferior o un poliol inferior o mezclas de éstos. Como monoalcoholes o polioles especialmente preferidos se encuentran el etanol, i-propanol, propilenglicol, glicerina y sorbitol.

Una forma de realización preferida de la invención es una emulsión que se presenta en forma de crema o leche 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 sintéticos y emulsionantes en presencia de agua.

Otras formas de realización preferidas las representan lociones oleosas con una base de aceites y ceras naturales o sintéticas, lanolina, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, o lociones oleoalcohólicas con una base de alcohol inferior, como etanol, o un glicerol, como propilenglicol, y/o un poliol, como glicerina, y aceites, ceras y ésteres de ácidos grasos, como triglicéridos de ácidos grasos.

La preparación también puede presentarse como un gel alcohólico, el cual contiene uno o varios alcoholes o polioles inferiores, como etanol, propilenglicol o glicerina, y un espesante, como sílica. Los geles oleoalcohólicos contienen, además, aceite o cera natural o sintética.

Las barras sólidas se componen de ceras y aceites naturales o sintéticos, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, lanolina y otros cuerpos grasos.

Si se confecciona una preparación en forma de aerosol, normalmente se utilizan los propulsores convencionales, como alcanos, fluoroalcanos y clorofluoroalcanos, preferentemente alcanos.

Por eso, incluso sin otras explicaciones, se asume que un especialista puede utilizar la descripción anterior en el alcance más amplio. Por eso, las formas de realización preferidas y los ejemplos se deben interpretar solamente como una revelación descriptiva, en ningún caso limitante de cualquiera de las maneras. La revelación completa de todas las solicitudes y publicaciones citadas anteriormente y con posterioridad se incluye en esta solicitud como referencia. Las proporciones de porcentaje en peso de los ingredientes individuales de las preparaciones de los ejemplos pertenecen expresamente a la revelación de la descripción y, por lo tanto, se pueden utilizar como características.

Otras características y ventajas importantes de la invención resultan de las reivindicaciones secundarias y de los ejemplos.

Se entiende que las características antes mencionadas y las que se explicarán a continuación no solo se pueden utilizar en la combinación indicada en cada caso sino también en otras combinaciones, o solas, sin abandonar el marco de la presente invención.

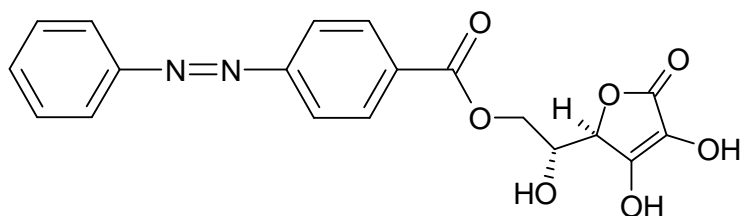
Las formas de realización preferidas de la invención se representan en los ejemplos y se explican con más detalle en la descripción siguiente sin limitar el alcance de la presente invención.

Preparaciones:

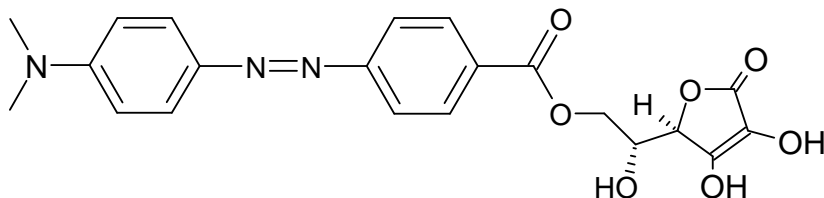
**Indicaciones generales:**

- 5 Los ascorbatos descritos de fórmula I de los compuestos azoicos de fórmula V se pueden incorporar tanto en la fase oleosa de las preparaciones, como por ejemplo en emulsiones, como también en su fase acuosa. Preferentemente también es posible la incorporación combinada en las fases oleosa y acuosa. Para la incorporación en la fase oleosa o acuosa resulta ventajoso el uso de solubilizantes. En este caso resulta ventajosa, por ejemplo, la adición de proporciones de alcohol (p.ej. etanol, isopropanol). El pH de la formulación debe encontrarse preferentemente entre
- 10 pH=3 y pH=7 para lograr, mediante un entorno ácido, una estabilidad satisfactoria del ascorbato en la formulación. Por ejemplo, se prefiere especialmente tamponar el pH de la fase acuosa con tampón citrato a pH=5, puesto que éste equivale al pH natural de la piel. En general, los ascorbatos descritos se pueden incorporar en al menos una fase lipófila o hidrófila de una preparación de tal manera que se genere una disolución transparente o las sustancias se encuentren dispersas.
- 15 En los ejemplos de preparación siguientes se usan los siguientes códigos de sustancias:

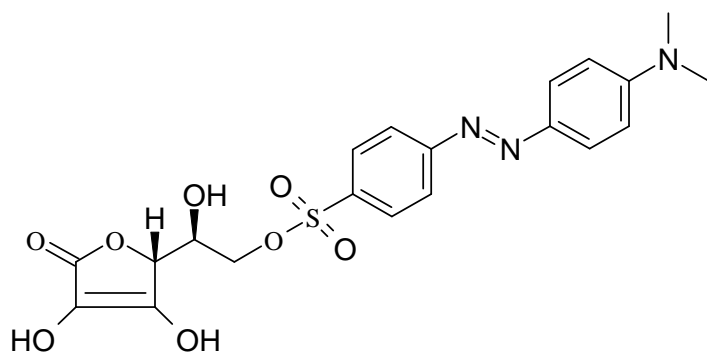
Colorante **A**: éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxiétilico del ácido 4-fenilazobenzoico



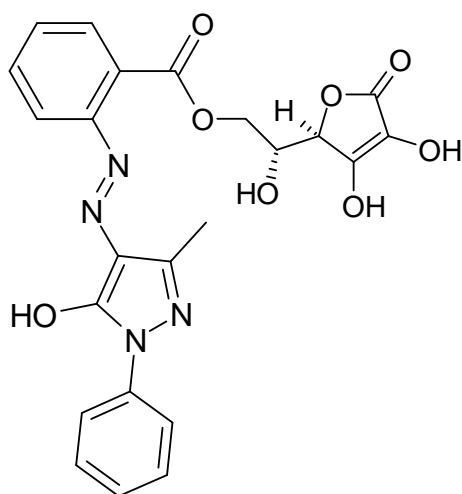
Colorante **B**: éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxiétilico del ácido 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-benzoico



- 20 Colorante **C**: éster 2-(R)-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxiétilico del ácido 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilsulfónico



- 25 Colorante **D**: éster (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxiétilico del ácido 2-(5-hidroxi-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-ilazo)-benzoico



### Ejemplos de síntesis:

#### Ejemplo de síntesis 1: Síntesis del colorante A

- 5 En una mezcla de 12 ml de NMP (N-metil-2-pirrolidona) y 26 ml de acetonitrilo se disuelven 2,5 g de ácido para-fenilazobenzoico (11,05 mmol, 1 eq.). Se añaden a temperatura ambiente 0,96 ml de cloruro de tionilo (13,26 mmol, 1,2 eq.) y se agitan durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se añaden 3,9 g de ácido L-ascórbico (22 mmol, 2 eq.) y se agitan durante 16 h a temperatura ambiente. Se añaden 70 ml de HCl 2N a la solución de reacción. El sólido precipitado se separa por succión y se suspende en 50 ml de diclorometano. Tras la filtración y el secado se obtiene así el producto en forma de sólido pardo anaranjado con un rendimiento del 66% (2,7 g).
- 10 RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)  $\delta$  = 4,19 (t, CH, J = 5,5 Hz), 4,32 (dd, CH<sub>2</sub>, J = 5,5 Hz, J = 10,5 Hz), 4,41 (dd, CH<sub>2</sub>, J = 5,5 Hz, J = 10,5 Hz), 4,79 (d, CH, J = 1,2 Hz), 5,52 (a, OH), 7,47 (m, 2 x Ar-H), 7,82 (m, 2 x Ar-H), 7,87 (d, 2 x Ar-H, J = 8,3 Hz), 8,13 (d, 2 x Ar-H, J = 8,3 Hz), 11,15 (a, OH) ppm.

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO)  $\delta$  = 65,68, 65,80, 75,14, 118,27, 122,58, 122,83, 129,55, 130,59, 131,52, 132,26, 151,89, 152,01, 154,50, 164,93, 170,27 ppm.

#### 15 Ejemplo de síntesis 2: Síntesis del colorante B:

- En una mezcla de 15 ml de NMP y 30 ml de acetonitrilo se suspenden 2,5 g de ácido para-4-(4-dimetilamino-fenilazo)-benzoico (9,28 mmol, 1 eq.). Se añaden a temperatura ambiente 0,808 ml de cloruro de tionilo (11,14 mmol, 1,2 eq.) y se agitan durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se añaden 3,27 g de ácido L-ascórbico (19 mmol, 2 eq.) y se agitan durante 24 h a temperatura ambiente. Se añaden 70 ml de HCl 2N a la solución de reacción. El sólido precipitado se separa por succión y se suspende en 80 ml de diclorometano. Tras la filtración y el secado se obtiene así el producto en forma de sólido pardo rojizo con un rendimiento del 76% (3 g).
- 20

#### Ejemplo de síntesis 3: Síntesis del colorante C:

- Se disuelve L-ascorbato de 5,6-isopropilideno (10 g; 46,3 mmol, 1 eq.) en 30 ml de THF y 35 ml de DMSO, se añaden 19,2 g de carbonato potásico y se añaden gota a gota 13 ml de bromuro de bencilo (110 mmol, 2,4 eq.). Después de 3 horas a 50°C ha concluido el desprendimiento de gas. El sólido se separa por filtración y se extrae 3 veces con 100 ml de éter acético cada vez. Las fases orgánicas reunidas se secan mediante sulfato sódico y el disolvente se elimina al vacío. Se obtiene ascorbato de 2,3-dibencil-5,6-isopropilideno de forma prácticamente cuantitativa sin purificación adicional.
- 25

- El L-ascorbato de 5,6-isopropilideno doblemente protegido con bencilo se disuelve en 65 ml de THF y se añaden lentamente a temperatura ambiente 30 ml de HCl 2N. Después de 48 horas se añaden 150 ml de MTBE (metil-terc-butiléter) y cloruro sódico sólido hasta la saturación y se extrae. La fase orgánica se seca mediante sulfato sódico y el disolvente se elimina al vacío. Se obtiene L-ascorbato de 2,3-dibencilo de forma prácticamente cuantitativa sin purificación adicional.
- 30

- El ácido L-ascórbico doblemente protegido con bencilo (2,14 g; 6 mmol, 1 eq.) se disuelve en 11 ml de diclorometano. Después se añaden a 0°C trietilamina (0,91 g; 9 mmol, 1,5 eq.) y cloruro de dabsilo (2,3 g; 7,2 mmol,
- 35



- 1,2 eq.). Se calienta a temperatura ambiente (TA) y, tras 22 horas, se elimina el disolvente al vacío. El residuo se extrae con 50 ml de acetato de etilo y 50 ml de disolución sat. de NaCl. La fase orgánica se seca mediante sulfato sódico y el disolvente se elimina al vacío. El producto bruto generado se disuelve en 50 ml de acetato de etilo y se reduce con 2% en peso de catalizador Pd-C a una presión de hidrógeno de 5 bar. Tras la filtración del catalizador, el producto se purifica por filtración a través de 300 g de gel de sílice y 1500 ml de acetato de etilo. Se obtiene así el colorante C como sólido naranja.

**Ejemplo de síntesis 4:** Síntesis del colorante D:

- Se disuelven 10 g de ácido 2-(5-hidroxi-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-ilazo)-benzoico (31,03 mmol) en 120 ml de dioxano y se añaden 6,7 g de DCC (diciclohexilcarbodiimida) (32,58 mmol, 1,05 eq.) y a continuación un total de 10,93 g de ácido L-ascórbico (62 mmol, 2 eq.) en porciones. Tras un tiempo de reacción de 13 h a temperatura ambiente se elimina por destilación el 80% del disolvente. Se añaden 150 ml de agua y el sólido generado se filtra y se lava con agua. A continuación se purifica suspendiendo tres veces en 100 ml de iso-propanol cada vez. Se obtienen 8,3 g del colorante D (56%) como sólido amarillo.

**Ejemplo 1:** Coloración de productos textiles

- El colorante B y el colorante A se disuelven/dispersan cada uno al 5% en agua. El pH del agua es alcalino. La disolución/dispersión acuosa se lleva primero a ebullición y después se enfría lentamente a por debajo de 40°C antes de añadir la lana (aprox. 1 kg de lana por 25-30 litros de agua). Al cabo de 24 h se retira la lana y se aclara abundantemente con agua del grifo.

**Ejemplo 2:** Color para el pelo de diferentes componentes:

- Componente A:

Tocopherol, Linalool, Geraniol, Disodium EDTA, Parfum, ascorbic acid, alcohol denat., Sodium sulfite, Sodium hydroxide, Sodium cocoyl isethionate, Bis-ethylhexyl Hydroxydimethoxy Benzylmalonate, Sodium lauryl sulfate, Ammonia, Lanolin alcohol, Glycol distearate, Sodium laureth sulfate, Glyceryl stearate, Cetearly alcohol, Aqua.

Componente B:

- Aqua, hydrogen peroxide, cetearly alcohol, PPG-38-buteth-37, petrolatum, laureth-2, sodium cetearly sulfate, salicylic acid, disodium phosphate, phosphoric acid, etidronic acid.

Componente C:

Disolución etanólica del colorante A y/o B (2% en peso respectivamente) que contiene además hidroxidimetoxi-bencilmalonato de bis-etilhexilo (1% en peso).

- Componente D:

Disolución etanólica de hidroxidimetoxi-bencilmalonato de bis-etilhexilo (1% en peso).

Uso:

- Para la coloración del pelo se procede preferentemente en el siguiente orden: Primero se trata el pelo previamente con el componente C, a continuación se mezclan los componentes B y C y se aplican sobre el pelo. Una vez realizada la coloración se aplica el componente D.

**Ejemplo 3:** Color para el pelo de diferentes componentes:

Componente A:

- Tocopherol, Linalool, Geraniol, Disodium EDTA, Parfum, Toluene-2,5-diamine sulfate, ascorbic acid, alcohol denat., Sodium sulfite, Sodium hydroxide, Sodium cocoyl isethionate, Bis-ethylhexyl Hydroxydimethoxy Benzylmalonate, 2-Methylresorcinol, 6-Amino-m-cresol, 4-Amino-2-hydroxy-toluol, 4-Amino-m-cresol, Sodium lauryl sulfate, Ammonia, Lanolin alcohol, Glycol distearate, Sodium laureth sulfate, Glyceryl stearate, Cetearly alcohol, Aqua.

Componente B:

Aqua, hydrogen peroxide, cetearyl alcohol, PPG-38-buteth-37, petrolatum, laureth-2, sodium cetearyl sulfate, salicylic acid, disodium phosphate, phosphoric acid, etidronic acid.

Componente C:

- 5 Disolución etanólica del colorante A y/o B (2% en peso respectivamente) que contiene además hidroxidimetoxi-bencilmalonato de bis-etilhexilo (1% en peso).

Componente D:

Disolución etanólica de hidroxidimetoxi-bencilmalonato de bis-etilhexilo (1% en peso).

Uso:

- 10 Para la coloración del pelo se procede preferentemente en el siguiente orden: Primero se trata el pelo previamente con el componente C, a continuación se mezclan los componentes B y C y se aplican sobre el pelo. Una vez realizada la coloración se aplica el componente D.

Todos los ejemplos de recetas de las preparaciones se pueden preparar también opcionalmente sin filtros UV.

**Ejemplo 4:** Emulsión W/O

	a	b	c	d	e
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 90)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Polyglyceryl-4 isostearate (Isolan GI 34)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Butylphthalimide isopropylphthalimide (Pelemol® BIP)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Dimethyl isosorbide (Arlasolve DMI)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Colorante A	2,00				1,00
Colorante B		2,00			1,00
Colorante C			2,00		1,00
Colorante D				2,00	1,00
Uvinul® A Plus (DHHB)		1,00	1,00	1,00	
Ácido ascórbico			0,37	1,00	3,00
Aceite mineral	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Ethylhexyl stearate (Tegosoft® OS)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00

(continuación)

	a	b	c	d	e
Cyclomethicone (y) Aluminium/Magnesium Hydroxide Stearate  (Gilugel SIL 5)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Conservante	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
NaCl	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
EDTA	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ácido cítrico q.s.					

- 5 Fabricación: Se disponen Pelemol<sup>®</sup> BIP, Arlasolv DMI y emulsionantes. En ellos se disuelven los colorantes A-D y Uvinul<sup>®</sup> A Plus. Se añaden los componentes restantes de la fase oleosa y se mezclan homogéneamente. Bajo agitación se emulsiona la fase acuosa ajustada a pH=4-5 con ácido cítrico. A continuación se homogeneiza. Las emulsiones se pueden preparar en condiciones suaves a temperatura ambiente. Los ascorbatos colorantes contenidos se pueden estabilizar aumentando el contenido de ácido ascórbico. La fabricación se realiza idealmente bajo inertización (exclusión de oxígeno).

**Ejemplo 5:** Spray de protección solar resistente al agua con control de aplicación

A			
Colorante A	1,00	1,00	2,00
Diethylhexyl Syringylidenemalonate, Caprylic/Capric Triglyceride  (Oxynex <sup>®</sup> ST Liquid)		0,50	
RonaCare <sup>®</sup> AP		2,00	
Ascorbyl Palmitate			1,00
Cyprylic/capric Triglyceride  (Miglyol 812 N)	7,00	7,00	7,00
Butylphthalimide isopropylphthalimide  (Pelemol <sup>®</sup> BIP)	9,00	9,00	9,00
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>  (Tegosoft <sup>®</sup> TN)	10,00	10,00	10,00
Phenethyl benzoate  (X-Tend 226)	5,00	5,00	5,00

(continuación)

A			
RonaCare <sup>®</sup> Tocopherolacetat	1,00	1,00	1,00
B			
Cyclopentasiloxane (Dow Corning 245)	43,80	41,30	41,80
Phenyltrimethicone (Dow Corning 556)	2,00	2,00	2,00
Cyclopentasiloxane, dimethiconol Dow Corning 1501 Fluid	20,00	20,00	20,00
Aceite perfumado (q.s.)	0,20	0,20	0,20

- 5 Fabricación: Los componentes de la fase A se combinan a temperatura ambiente y se agitan hasta obtener una disolución transparente o dispersión homogénea. A continuación se mezcla la fase B y se añade bajo agitación a la fase B. Se sigue agitando hasta que, finalmente, se obtenga el producto homogéneo. La adición de antioxidantes como Oxyhex<sup>®</sup> ST Liquid, RonaCare<sup>®</sup> AP o ascorbilpalmitato puede aumentar la estabilidad de las sustancias según la invención.

**Ejemplo 6:** Spray de bomba para la coloración del pelo

A			
Colorante A	1,00	1,00	4,00
Colorante B	1,00		
Colorante C		1,00	
Colorante D			1,00
Etanol puro al 96%	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Copolímero de PVP/VA PVP/VA W 735	6,00	6,00	6,00
B			
Diethylhexyl Syringylidenemalonate, Caprylic/ Capric Triglyceride (Oxyhex <sup>®</sup> ST Liquid)	0,06	0,25	0,50

ES 2 526 782 T3

(continuación)

PEG-75 Lanolin BHT (Solan E - Low Dioxane)	0,20	0,20	0,20
Parfum (Frag 280853 Green Activating)	0,10	0,10	0,10
C			
Agua desmineralizada	13,00	13,00	13,00
Titriplex III	0,10	0,10	0,10
PEG-12 dimethicone Dow Corning 193 Fluid	0,50	0,50	0,50
0,1% D&C Red No 33 (CI 17200) en agua	0,20	0,20	0,20
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil (Cremophor RH 410)	1,00	1,00	1,00

Fabricación: Disolver previamente la fase A hasta obtener una disolución transparente. Añadir la fase B a la fase A bajo agitación. Mezclar previamente la fase C y añadir al resto, agitar hasta obtener una mezcla homogénea.

5 **Ejemplo 7:** Emulsiones W/O

Emulsión	A	B	C	D	E	F
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearat	3	5	3			
PEG-30 Dipolyhydroxystearat			2	3	4	5
Octilensuccinato sódico de almidón	0,5	0,4		0,3		1
Glicina	0,3	0,3	0,5	0,4		
Alcohol		5	2	5	4	
Sulfato de magnesio	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,2
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>	5	3			5	
Tartrato de alquilo C <sub>12-13</sub>		2				
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	5				3	3
Dicaprylyl Ether					2	
Aceite mineral		4		6		8
Octyldodecanol	2					

ES 2 526 782 T3

Emulsión	A	B	C	D	E	F
Dicaprylcaprat		2			2	2
Ciclometicona	5		5	10		
Dimeticona				5		
Isohexadecano		1				
Butilenglicol	5	8				3
Propilenglicol			1		5	3
Glicerina	3	5	7	10	3	3
Triglicéridos de ácido C <sub>18-38</sub>	0,5		1		1	
Dióxido de titanio	5	6	4			4
Óxido de cinc	5					
Bis-etilhexiloxifenol metoxifeniltriazina		3	3	2		
Etilhexiltriazona		4,5	3		3	
Colorante A	1,0		1,5	1,0	3,0	
Dietilhexilbutamidotriazona			1,5	4		
Butil-metoxidibenzoilmetano	2	3	4		1	3
Uvinul <sup>®</sup> A Plus				4	2	
Etilhexilmetoxicinamato					7	5
Colorante B		4,0	0,5	1,5		0,5
Taurina	0,1			0,5	0,2	
Acetato de vitamina E	0,2	02		0,3	0,1	0,5
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
Alquilpoliglucósido C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	1					
Perfume, conservantes	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Colorantes, etc.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 8:** Formulación para el cuidado del pelo

ES 2 526 782 T3

Contenido del componente en g por 100 g de formulación						
Componente	A	B	C	D	E	F
Disodium EDTA	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Oxyhex <sup>®</sup> ST	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Colorante A	0,10	0,25	0,50	1,50	2,00	4,00
Colorante C	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Hexamidine diisethionate	0.100	0	0	0	0	0
Tetrahydrocurcumin	0	0.500	0	0	0	0
Glycyrrhetic acid	0	0	0.300	0	0	0
Thiotaine <sup>®</sup> 1	0	0	0	5.000	0	0
N-undecylenoyl-L-phenyl-alanine	0	0	0	0	1.000	0
N-acetyl glucosamine	0	0	0	0	0	2.000
Niacinamide	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Citric acid	0.015	0	0	0	0	0
Isohexadecane	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Isopropyl isostearate	1.330	1.330	1.330	1.330	1.330	1.330
Isopropyl N-laurosyl-sarcosinate	0	0	5.000	0	0	0
Sucrose polycotton-seedate	0.670	0.670	0.670	0.670	0.670	0.670
Polymethylsilsesquioxane	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
Cetearyl glucoside + cetearyl alcohol	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Behenyl alcohol	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Ethylparaben	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Propylparaben	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Cetyl alcohol	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320
Stearyl alcohol	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480
Tocopheryl acetate	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
PEG-100 stearate	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Glicerina	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000
Titanium dioxide	0.604	0.604	0.604	0.604	0.604	0.604

ES 2 526 782 T3

Contenido del componente en g por 100 g de formulación						
Componente	A	B	C	D	E	F
Polyacrylamide + C13-14 isoparaffin + laureth-7	3.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Panthenol	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Benzyl alcohol	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Dimethicone + dimethiconol	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Agua (hasta 100 g)	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
TOTAL	100	100	100	100	100	100

**Ejemplo 9:** Formulación para el cuidado del pelo

Contenido del componente en g por 100 g de formulación			
Componente	G	H	I
Disodium EDTA	0.100	0.100	0.100
OxyneX <sup>®</sup> ST	2.000	2.000	2.000
Colorante A, B, C o D o combinación de colorantes A, B, C o D	0.20	1.500	0,75
Cetyl pyridinium chloride	0.200	0	0
Pitera <sup>®</sup>	0	10	0
Ascorbyl glycoside	0	0	2.000
Niacinamide	3.500	5.000	4.000
Polyquaternium 37	0	0	0
Isohexadecane	3.000	2.500	2.000
Isopropyl isostearate	1.330	1.330	1.330
Sucrose polycotton-seedate	0.670	0.670	0.670
Polymethylsilsesquioxane	0.250	0.250	0.250
Cetearyl glucoside + cetearyl alcohol	0.200	0.200	0.200
Behenyl alcohol	0.400	0.400	0.400
Ethylparaben	0.200	0.200	0.200



ES 2 526 782 T3

<b>Contenido del componente en g por 100 g de formulación</b>			
<b>Componente</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
Propylparaben	0.100	0.100	0.100
Cetyl alcohol	0.320	0.320	0.320
Stearyl alcohol	0.480	0.480	0.480
Tocopheryl acetate	0.500	0.500	0.500
PEG-100 stearate	0.100	0.100	0.100
Glicerina	7.000	7.000	7.000
Titanium dioxide	0.604	0.604	0.604
Polyacrylamide + C13-14 isoparaffin + laureth-7	2.000	2.000	2.000
Panthenol	1.000	1.000	1.000
Benzyl alcohol	0.400	0.400	0.400
Dimethicone + dimethiconol	2.000	2.000	2.000
Agua (hasta 100 g)	hasta 100	hasta 100	hasta 100
TOTAL	100	100	100

**Ejemplo 10:** Emulsiones O/W

<b>Emulsión</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Citrato estearato de glicerilo	2,5	2	3			
Sorbitanestearato	0,5			2	1,5	2
Diesterato de poligliceril-3-metilglucosa				2,5	3	3
Poligliceril-2-dipolihiidroxiestearato		0,8				0,5
Cetearilalcohol				1		
Estearilalcohol	2					2
Cetilalcohol		1			3	
Acrilatos/polímero cruzado de acrilato de alquilo C <sub>10-30</sub>		0,2			0,1	
Carbómero		0,2	0,3	0,2		

ES 2 526 782 T3

Emulsión	A	B	C	D	E	F
Goma de xantano	0,4		0,2	0,2	0,3	0,4
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>	5	3			5	
Tartrato de alquilo C <sub>12-13</sub>		2				
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato	5				3	3
Dicaprilil éter					2	
Octildodecanol	2					
Dicaprilcaprato		2			2	2
Ciclometicona	5		5	10		
Dimeticona				5		
Isohexadecano		1				
Butilenglicol	5	8				3
Propilenglicol			1		5	3
Glicerina	3	5	7	10	3	3
Triglicéridos de ácido C <sub>18-C38</sub>	0,5		1		1	
Dióxido de titanio	5			2		
2,2'-metilen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-il)-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol)	2,5					
2,4,6-Tris-(bifenil)-1,3,5-triazina		2				
Merocianina acoplada a gelatina	6		6		10	3
Benzotriazol acoplado a gelatina		5		10		3
Alquilpoliglucósido C <sub>8-C16</sub>	1	0,6				
UVASorb <sup>®</sup> K2A			2			
Uvinul <sup>®</sup> A Plus	2					1
Homosalato		5		1		
Ácido fenilbenzimidazol-sulfónico			2			1
Benzofenona-3	0,5				1	
Octilsalicilato	5	5		2		
Octocrileno	2				3	1

ES 2 526 782 T3

Emulsión	A	B	C	D	E	F
Colorante A	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
Colorante B	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
Bis-etilhexiloxifenol metoxifeniltriazina		3	2	1		
Parsol® SLX			3			
Dihidroxiacetato					4	
Taurina	0,1			0,5	0,2	
Ácido 8-hexadeceno-1,16-dicarboxílico		0,2				
Acetato de vitamina E	0,2	0,2		0,3	0,1	0,5
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
Perfume, conservantes	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Colorantes, etc.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 11:** Emulsiones O/W

Emulsión	G	H	I	K	L	M
Cetareth-20	1	1,5	1			
Sorbitanestearato			0,5		0,5	
Glicerilestearato SE				1	1	1,5
Emulgade F®				2,5	2,5	3
Cetearilalcohol				1		
Estearilalcohol					1,5	
Cetilalcohol			0,5			2
Acrilatos/polímero cruzado de acrilato de alquilo C <sub>10-30</sub>	0,2	0,4	0,3	0,1		
Carbómero					0,3	
Goma de xantano				0,4		0,4

ES 2 526 782 T3

<b>Emulsión</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>	5	3			5	
Benzoato de 2-fenilo		2				
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato	5				3	2
Dicaprilil éter					2	
Naftalato de dietilhexilo	2					
Dicaprilcaprato		2			2	2
Ciclometicona	5		5	10		
Isohexadecano				5		
Aceite mineral		1				
Propilenglicol			4			
Glicerina	5	7	3	5	6	8
Triglicéridos de ácido C <sub>18-38</sub>	0,5		1		1	
Dióxido de titanio	5		3	2		
Ácido fenilbenzimidazol-sulfónico	1			1	2	1
Parsol <sup>®</sup> SLX	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Colorante A	0,5	1,0	3,0	0,5		
Colorante B			0,5	3,0	1,0	0,5
Creatinina	0,1	0,01	0,05			
Creatina	0,5	0,2	0,1			
Extracto de regaliz/ licocalcón				0,5		
Acetato de vitamina E	0,2			0,5	0,5	0,5
Almidón de tapioca		3			2	
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,1		0,2			0,5
Perfume, conservantes	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Colorantes pigmentarios	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 12:** Emulsiones O/W para la coloración de la piel con protección UV

<b>Emulsión</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>Q</b>	<b>R</b>	<b>S</b>
Glicerilestearato SE		2		2		
Glicerilestearato	2		2			
PEG-40 estearato			2		1	
PEG-10 estearato				2,5	1	
Ceteareth-20						2,6
Cetilfosfato sódico					2	
Glicerilestearato, Ceteareth-12, Ceteareth-20, Cetearilalcohol, Cetilpalmitato						5,4
Ácido esteárico	3	2			2	
Estearilalcohol		2	2			
Estearilalcohol	0,5		2			
Cetilalcohol	3			2		
Acrilatos/polímero cruzado de acrilato de alquilo C <sub>10-30</sub>			0,2		0,4	
Carbómero		0,3		0,3	0,3	
Goma de xantano		0,3	0,4			
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>	5				5	3
Benzoato de 2-fenilo	5					
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato		5		4		3
Dicaprilil éter		2			3	
Dietilhexilnaftalato	3					
Ciclometicona	2		10	2		
Isohexadecano				2	3	
Aceite mineral					3	
Propanodiol		3		5		
Glicerina	3	5	10	7	4	5
Dióxido de titanio	2	4				

ES 2 526 782 T3

Emulsión	N	O	P	Q	R	S
Óxido de cinc					2	
Drometrisol trisiloxano					3	
Etilhexilmetoxicinamato		6	5			
Ácido fenilbenzimidazol-sulfónico		0,5	2		1	
Homosalato	5			7		
Butil-metoxidibenzoilmetano		3				
Bis-etilhexiloxifenol metoxifeniltriazina		2	3			
Octilsalicilato				5		
Octocrileno					3	
Colorante A	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
Parsol® SLX	4					5
Copolímero de PVP hexadeceno	0,5		1		0,8	
Coenzima Q 10	0,2	0,02		0,3		
Acetato de vitamina E	0,2		0,3		0,8	0,5
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,1					0,5
Perfume, conservantes	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Colorantes pigmentarios	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 13:** Formulaciones acuosas y acuoalcohólicas

	A	E	C	D	E	F
Etanol	50	5	2	40	15	
Hidroxietilcelulosa	0,5					
Acrilatos/polímero cruzado de acrilato de alquilo C <sub>10-30</sub>				0,3	0,6	
Cocoatnidopropilbetaína			0,3			

ES 2 526 782 T3

	A	E	C	D	E	F
UVASorb® K2A					2	
Uvinul® APlus	5					
Butil-metoxidibenzoilmetano	0,5			3		
Fenil-dibenzimidazol-tetrasulfonato disódico		2	1			
Ácido fenilbenzimidazol-sulfónico		5	3		2	4
Colorante A	0,1	0,25	0,5	1	2	3
Colorante B	3	2	1	0,5	0,25	0,1
Colorante C	0,1	0,25	0,5	1	2	3
Colorante D	3	2	1	0,5	0,25	0,1
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>				3		
Triglicérido ácido graso C <sub>18-36</sub>				1		
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato	2					
Tartrato de alquilo C <sub>12-13</sub>					5	
Ciclometicona	4			2		
Insekt Repellent® 3535				5		
Dimeticona					3	
Copolímero de PVP hexadeceno		0,5		1		0,5
Etilhexiloxiglicerina		0,5				
Glicerina	5	7	3	8		S
Butilenglicol			5		5	
Metilpropanodiol				4		
Acetato de vitamina E		0,3	0,2	0,5		
Panthenol	0,5		0,2			0,3
Creatinina			0,01		0,02	
Creatina			0,1		0,2	
PEG-40 aceite de ricino hidrogenado		0,5	0,3			0,5
EDTA trisódico	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5

ES 2 526 782 T3

	A	E	C	D	E	F
Conservante	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Perfume, colorantes	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

**Ejemplo 14:** Espumas cosméticas

Emulsión	A	B	C
Ácido esteárico	2	2	
Ácido palmítico			1,5
Cetilalcohol	2,5	2	
Estearilalcohol			3
PEG-100 estearato			3,5
PEG-40 estearato		2	
PEG-20 estearato	3		
Sorbitanestearato		0,8	
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>	5		
Tartrato de alquilo C <sub>12-13</sub>			7
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato		6	
Dicaprilil éter			2
Ciclometicona		2	3
Butilenglicol	1		
Isohexadecano	2		
Metilpropanodiol			
Propilenglicol			5
Glicerina	5	7	
UVASorb <sup>®</sup> K2A			2
Uvinul <sup>®</sup> A Plus	2	3	



Emulsión	A	B	C
Parsol® SLX		3	
Colorante A	1,0		
Colorante B		2,0	
Colorante C			1,5
Colorante D			1,5
Octocrileno	2		
Bis-etilhexiloxifenol metoxifeniltriazina		3	
2,2'-Metilén-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol)			8
2,4,6-Tris-(bifenil)-1,35-triazina	5		4
Alquilpoliglucósido C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	1		
Acetato de vitamina E	0,6	0,5	0,2
Creatina/creatinina			0,5
BHT			0,1
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,50		
Perfume, conservantes	q.s.	q.s.	q.s.
Colorantes, etc.	q.s.	q.s.	q.s.
Hidróxido de sodio	q.s.		q.s.
Hidróxido de potasio		q.s.	
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 15:** Espumas cosméticas

Emulsión	D	E	F	G
Ácido esteárico	2			
Ácido palmítico			3	3
Cetilalcohol	2	2		
Cetilestearilalcohol			2	2
Estrearilalcohol				

ES 2 526 782 T3

Emulsión	D	E	F	G
PEG-100 estearato		4		
PEG-40 estearato	2			
PEG-20 estearato			3	3
Sorbitanestearato	0,8			
Trideciltrimelitato		5		
Benzoato de alquilo C <sub>12-15</sub>			3	3
Butilenglicol dicaprilato/dicaprato	8			
Octildodecanol		2		
Cocoglicérido				2
Dicaprilil éter			2	2
Ciclometicona				
Dimeticona	1		2	2
Isohexadecano		3		
Metilpropanodiol		4		
Propilenglicol				
Glicerina	5		6	6
NeoHeliopan <sup>®</sup> AP		2		
Ácido fenilbenzimidazol-sulfónico	1			1
Colorante A	0,5	0,5	0,5	0,5
Etilhexilmetoxicinamato	5		4	4
Etilhexiltriazona		2		1
Eusolex T-AVO <sup>®</sup>	2			
Dietilhexilbutamidotriazona	1			
Butil-metoxidibenzoilmetano	2,5		2	2
Bis-etilhexiloxifenol metoxi-feniltriazina	2			
Acetato de vitamina E	0,2		0,3	0,3
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA				

Emulsión	D	E	F	G
Perfume, conservantes				
Colorantes, etc.				
Hidróxido de sodio		q.s.	q.s.	
Trietanolamina	q.s.			q.s.
Agua	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0	hasta 100,0

**Ejemplo 16:** (Ensayo de coloración del pelo, intensidad del color)

5 Se estudia el efecto de coloración del pelo del 6O-L-ascorbato del ácido fenilazobenzoico (PABA, colorante A) en comparación con el cromóforo idéntico ácido fenilazobenzoico (PABS). Para ello se incuban primero mechales de pelo blanco del abdomen de búfalo durante 60 minutos con agua (= variante de ensayo A). A continuación, las mechales de pelo se sumergen en dispersiones acuosas al 10% de los colorantes PABA y PABS respectivamente. A continuación, las mechales de pelo, una vez retiradas, se envuelven en papel de aluminio y se almacenan durante 20 horas a 45°C. Después, el pelo se aclara con agua y se seca con el secador. Las mechales de pelo así teñidas se lavan cinco veces seguidas con champú. Con el tratamiento con PABA se obtiene una intensa coloración amarillanaranja mientras que el PABS apenas colorea.

10 En un planteamiento paralelo (= variante de ensayo B) se incuban con una disolución de amoníaco al 10% en vez de con agua y el exceso de disolución de amoníaco se aclara con agua antes del paso de coloración.

15 El efecto cromático correspondiente se registra cromaméricamente frente a pelo sin tratar (evaluación conforme a CIE-L\*a\*b, DIN6174). Todos los valores de medición se registran con la ayuda de un espectrofotómetro Varian Cary50 con el software Color Analysis versión 3.10 (228). Como sonda de medición de la remisión sirve el modelo Harrick, Barellino (nº de serie BRLVA358431109019, región de longitudes de onda 360-830 nm, intervalo 1 nm, ángulo de observación 2º, iluminación CIED65, corrección de la línea de base frente al patrón blanco (sulfato de bario)).

Valores de medición:

20 Variante de ensayo A:

	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
Colorante de ácido ascórbico PABA	-7,72	6,13	45,1
Colorante comparativo PABS	-11,7	-0,46	23,6

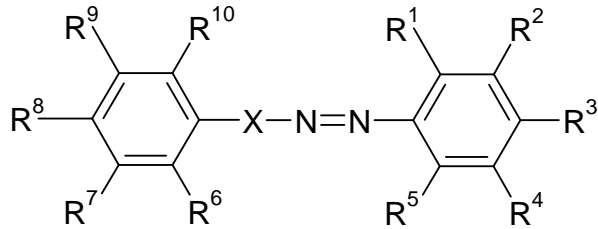
Variante de ensayo B:

	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
Colorante de ácido ascórbico PABA	-11,9	8,80	44,9
Colorante comparativo PABS	-2,35	-2,13	25,4

25 De las tablas de resultados se desprende que para las coloraciones con el colorante de ácido ascórbico PABA se alcanzan valores mucho más intensos del color rojo o amarillo que con el cromóforo idéntico PABS.

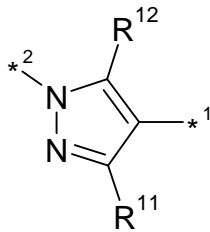
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I

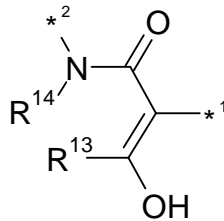


I

5 donde X representa un enlace sencillo o un sustituyente de fórmula IIa o IIb



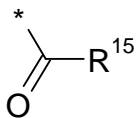
IIa



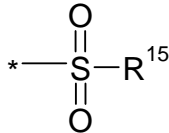
IIb

donde \*1 está orientado hacia N=N,

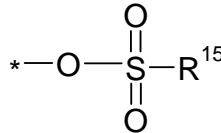
donde exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> representa un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc



IIIa



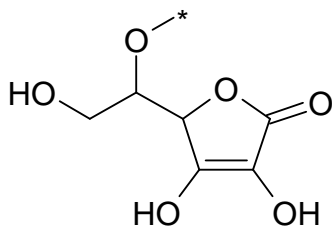
IIIb



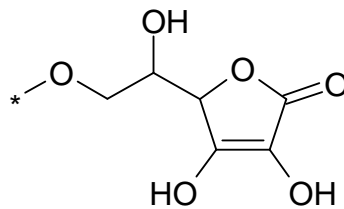
IIIc

10

donde R<sup>15</sup> representa en cada caso independientemente entre sí un resto ácido ascórbico de fórmula IVa o IVb o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc o IVd, en cada caso como enantiómero L o D,

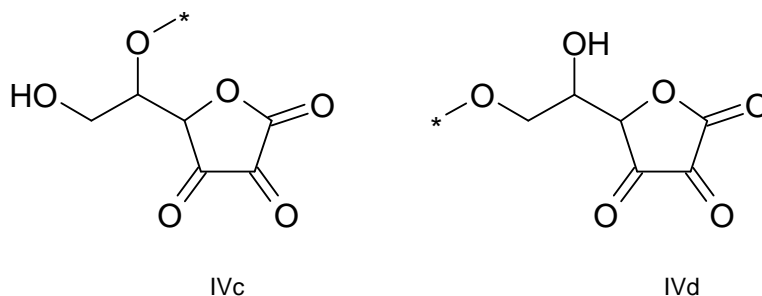


IVa



IVb

15



donde los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> restantes representan en cada caso independientemente entre sí

- 5 H, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, O(C=O)-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, Alk<sup>1</sup>, OAlk<sup>1</sup>, NHAik<sup>1</sup>, NAlk<sup>1</sup><sub>2</sub>, Cyc, (NAik<sup>1</sup><sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>x</sub>An<sup>x-</sup>, (SO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>, (SO<sub>2</sub>)NHAik<sup>1</sup>, O(SO<sub>2</sub>)OAlk<sup>1</sup>, O(SO<sub>2</sub>)OArl, (C=O)OAlk<sup>1</sup>, (C=O)OArl o Arl,

donde Alk<sup>1</sup> representa en cada caso independientemente entre sí

- 10 un grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada o un grupo alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada que puede presentar varios enlaces dobles, donde al menos un átomo de C o varios átomos de C no adyacentes del grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> o alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> puede(n) estar sustituido(s) por O y donde el grupo alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub> o el grupo alqueno de C<sub>2</sub> hasta C<sub>20</sub> puede presentar al menos un OH, F, Cl, Br o I unido a un átomo de C primario o secundario,

donde Arl representa en cada caso independientemente entre sí

un grupo arilo de C<sub>6</sub> hasta C<sub>20</sub> no sustituido, mono- o polisustituido,

- 15 donde Cyc representa un grupo cicloalquilo de C<sub>3</sub> hasta C<sub>8</sub> que puede presentar al menos un enlace doble y/o en el que al menos un CH<sub>2</sub> puede estar sustituido por O o NH,

donde An<sup>x-</sup> representa en cada caso independientemente entre sí un anión de carga 1 ≤ x ≤ 3 y/o sus tautómeros, estereoisómeros, incluidas sus mezclas en todas las relaciones.

2. Compuestos según la reivindicación 1,

**caracterizados porque**

- 20 los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> restantes representan en cada caso independientemente entre sí H, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, Alk<sup>1</sup>, OAlk<sup>1</sup>, NHAik<sup>1</sup>, NAlk<sup>1</sup><sub>2</sub>, (NAik<sup>1</sup><sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>x</sub>An<sup>x-</sup>, (SO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>, (SO<sub>2</sub>)NHAik<sup>1</sup>, (C=O)OAlk<sup>1</sup>, (C=O)OArl o Arl.

3. Compuestos según la reivindicación 1 o 2,

**caracterizados porque**

- 25 los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> restantes representan en cada caso independientemente entre sí H, OH, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Alk<sup>1</sup>, N(Alk<sup>1</sup>)<sub>3</sub>An<sup>-</sup> o Arl.

4. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 3,

**caracterizados porque**

los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> restantes representan en cada caso independientemente entre sí H o N(Alk<sup>1</sup>)<sub>2</sub>.

- 30 5. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 4,

**caracterizados porque**

exactamente uno de los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> o exactamente uno de los sustituyentes R<sup>6</sup> a R<sup>10</sup> representa un sustituyente de fórmula IIIa, IIIb o IIIc.

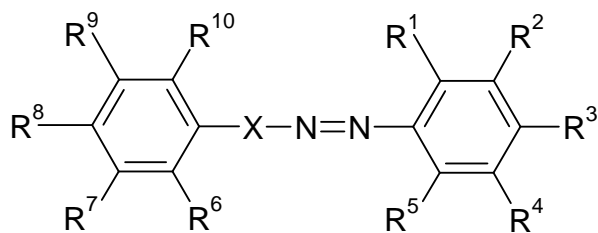
6. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5,

**caracterizados porque**

exactamente uno de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^5$  o exactamente uno de los sustituyentes  $R^6$  a  $R^{10}$  representa un sustituyente de fórmula IIIa, o IIIb.

- 5 7. Procedimiento para la fabricación de compuestos de fórmula I según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6,

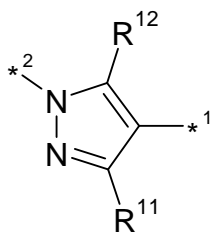
en el que en un paso de esterificación se hace reaccionar exactamente un grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc de un compuesto azoico de fórmula V,



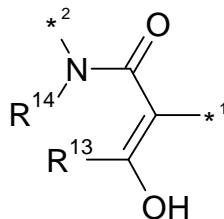
10

V

donde X representa un enlace sencillo o un sustituyente de fórmula VIa o VIb



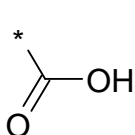
VIa



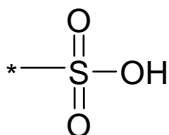
VIb

donde  $*^1$  está orientado hacia N=N,

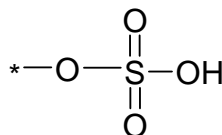
- 15 donde exactamente uno de los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  representa en cada caso independientemente entre sí un grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc



VIIa



VIIb



VIIc

donde los sustituyentes  $R^1$  a  $R^{14}$  restantes poseen el significado descrito en las reivindicaciones de la 1 a la 6,

- 20 con exactamente un grupo hidroxilo en la posición cinco o seis del ácido ascórbico o del ácido deshidroascórbico.

8. Procedimiento según la reivindicación 7,

**caracterizado porque**

adicionalmente al paso de esterificación se puede realizar al menos uno de los siguientes pasos de procedimiento:

- a) un paso de activación, realizado en especial antes del paso de esterificación, en el que el grupo ácido de fórmula VIIa, VIIb o VIIc se activa para una esterificación posterior,
- 5 b) una protección, realizada en especial antes del paso de esterificación o del paso de activación, de al menos un grupo hidroxilo en la posición cinco o seis del ácido ascórbico o del ácido deshidroascórbico mediante un primer grupo protector,
- c) una protección, realizada en especial antes del paso de esterificación o del paso de activación, de al menos un grupo hidroxilo en la posición dos o tres del ácido ascórbico mediante un segundo grupo protector,
- 10 d) una disociación, realizada en especial después del paso de esterificación, de al menos un primer o un segundo grupo protector, siendo el primer y el segundo grupo protector disociables en condiciones de reacción diferentes.
9. Uso de al menos un compuesto de fórmula I según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6 y/o su sal como colorante para una matriz, en particular con contenido proteico.
- 15 10. Uso según la reivindicación 9,
- caracterizado porque**
- la matriz es pelo, piel, uñas, productos textiles y/o plástico.
11. Uso según una de las reivindicaciones 9 o 10,
- caracterizado porque**
- 20 se utilizan al menos dos compuestos de fórmula I, donde los compuestos difieren en cuanto a R<sup>15</sup> y R<sup>15</sup> representa un resto ácido ascórbico de fórmula IVa o IVb o un resto ácido deshidroascórbico de fórmula IVc o IVd, en cada caso como enantiómero L o D.
12. Procedimiento para la coloración de una matriz, en particular con contenido proteico, en el que en un paso de coloración se colorea directamente la matriz actuando sobre la misma una dispersión y/o disolución y/o emulsión de un compuesto de fórmula I según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6.
- 25 13. Procedimiento según la reivindicación 12,
- caracterizado porque**
- la matriz se trata previamente en un paso de tratamiento previo con un agente de tratamiento previo para modificar el comportamiento de coloración.
- 30 14. Preparación que contiene al menos un compuesto de fórmula I según una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6.
15. Procedimiento para la fabricación de una preparación según la reivindicación 14 que contiene un vehículo, en el que al menos un compuesto de fórmula I se mezcla, en particular se dispersa y/o emulsiona y/o disuelve, con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas o dermatológicas o para productos domésticos y, dado el caso, con coadyuvantes y/o cargas.
- 35