

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 505**

51 Int. Cl.:

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 31/343 (2006.01)

C07D 307/93 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 31/34 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61Q 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2012 E 12786848 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2787989**

54 Título: **Derivados de glucuronolactona como sustancias de autobronceado**

30 Prioridad:

08.12.2011 EP 11009713

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

06.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAROLA, CHRISTOPHE y
MUELLER, TATJANA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 581 505 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 glucuronolactona como sustancias de autobronceado

5 La invención se refiere al uso de derivados de glucuronolactona especiales como sustancias de autobronceado, como potenciadores del bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona, para la modulación del tono de color que se consigue con el bronceado con dihidroxiacetona o mediante la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona, como medio de reducción del contraste o para la coloración de fibras con queratina así como preparaciones o medios para la coloración de fibras con queratina que contienen estos derivados de glucuronolactona especiales.

10 La tendencia de la moda desde la elegante palidez hacia la "piel morena, saludable y deportiva" hace años que no se ha interrumpido. Para conseguir una tez bronceada, las personas exponen su piel a la radiación solar, ya que esta provoca una pigmentación mediante la producción de melanina. Sin embargo, la radiación UV de la luz solar tiene también un efecto perjudicial sobre la piel. Aparte de daños agudos (quemadura solar) por una irradiación excesiva con luz del espectro UVB (longitud de onda 280-320 nm) aparecen daños a largo plazo, como por ejemplo un mayor riesgo de padecer cáncer de piel. La acción excesiva de la radiación UVB y UVA (longitud de onda: 320-15 400 nm) genera especies radicalarias muy reactivas que continúan multiplicándose incluso tras la finalización de la irradiación y, como consecuencia, produce la formación de arrugas y el envejecimiento de la piel.

El bronceado (pigmentación) de la piel ofrece la protección natural ante las consecuencias negativas de la radiación solar. En su capa más profunda, la capa basal, además de las células basales la epidermis contiene células productoras de pigmento únicas: los melanocitos. Mediante la luz UV en estas células se estimula la producción de melanina, que se transporta a los queratinocitos (corneocitos) y allí se hace visible en forma de un color de piel 20 moreno. La melanina protege los núcleos celulares de una irradiación adicional y de las consecuencias negativas producidas por la misma sobre el ADN celular. Se deposita como una sombrilla sobre el núcleo celular y de esta forma lo protege de la radiación UV perjudicial.

Según la composición química de los pigmentos formados bioquímicamente distinguimos entre la eumelanina de color negro pardo y la feomelanina de color amarillo rojizo. El tono de piel observado lo determina la relación entre 25 estos dos tipos de melanina.

Esta producción de pigmentos a partir del aminoácido tirosina se inicia principalmente mediante la radiación UVB y se denomina "pigmentación indirecta". Se desarrolla a lo largo de varios días; el bronceado así obtenido se mantiene algunas semanas. En la "pigmentación directa", que se inicia con la radiación solar, los precursores de la melanina, en su mayoría incoloros, se oxidan por la radiación UVA para obtener melanina de coloración oscura. 30 Puesto que esta oxidación es reversible, se produce solamente un bronceado de corta duración.

Sin embargo, es mucho más popular el bronceado artificial de la piel que se obtiene mediante la aplicación de los denominados autobronceadores, revelados, por ejemplo, en los documentos WO2009/030 372 A1 o WO 95/22960 A1.

35 Los autobronceadores clásicos, como por ejemplo la 1,3-dihidroxiacetona (DHA), pueden reaccionar con las proteínas y aminoácidos de la capa córnea de la piel en el sentido de una reacción de Maillard o mediante una adición de Michael, donde mediante una vía de reacción que todavía no se conoce completamente se obtienen polimerizados que confieren a la piel una tonalidad morena. Esta reacción se termina en unas 4 a 6 horas. El bronceado así obtenido no se quita con el lavado y se elimina sólo con la descamación normal de la piel.

40 La DHA es un sólido cristalino hidrosoluble que no es estable en condiciones neutras o básicas. Esta inestabilidad también va acompañada de la formación de malos olores no deseados desde el punto de vista cosmético.

Un problema que puede surgir frecuentemente con el uso de sustancias autobronceadoras, en particular con la 1,3-dihidroxiacetona, es que el bronceado de la piel cambia de color hacia naranja por la dominancia de la parte amarilla.

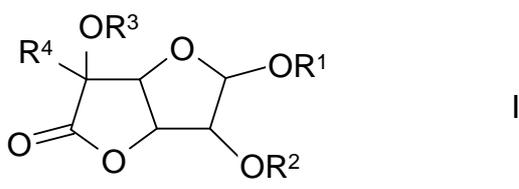
45 Además, también son necesarias sustancias para la coloración de la piel dermatológicamente compatibles, en particular para la combinación con dihidroxiacetona, que sean adecuadas para su uso en preparaciones cosméticas y/o dermatológicas o productos medicinales.

La presente invención se ocupa de la tarea de mejorar la coloración de matrices con proteínas, en particular, la coloración de la piel en cuanto a un tono de color más natural.

La presente invención se ocupa igualmente de la tarea de desarrollar colorantes compatibles, en particular compatibles con la piel, para la coloración de fibras con queratina.

5 Sorprendentemente se descubrió que los derivados de glucuronolactona de fórmula I, como se describen a continuación, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos solos son capaces de colorear la piel, así como, junto con dihidroxiacetona, dar un color más oscuro a la piel que el del autobronceador dihidroxiacetona solo y/o junto con dihidroxiacetona conseguir una modulación del tono de color hacia un tono de color más natural, son capaces de reducir el contraste entre zonas de la piel coloreadas con más o menos intensidad y también son muy apropiados como colorantes directos para la coloración de fibras con queratina. Esta propiedad es sorprendente en la medida en que el átomo de C anomérico de los derivados de glucuronolactona de fórmula I se encuentra protegido y, por lo tanto, no se puede dar una reacción de Maillard en el sentido clásico.

Por eso, un objeto de la invención es el uso de al menos un compuesto de fórmula I



donde R¹ y R² cada uno independientemente entre sí representan

arilo,

15 un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

donde o R¹ o R² puede representar H,

20 donde R¹ y R² juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

a) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

b) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

c) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

25 donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

R³ representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R⁴ representa H u OR³,

30 donde

arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

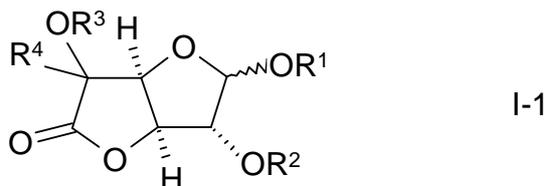
35 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como sustancia de autobronceado.

Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como potenciador del bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla con sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona.

- 5 Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones para la modulación del tono de color que se consigue en el bronceado con dihidroxiacetona o mediante la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona.

En el marco de la invención, los compuestos de fórmula I se definen de forma que también se entiendan sales, hidratos, solvatos, tautómeros y formas ópticamente activas (como, por ejemplo, estereoisómeros, diastereómeros, enantiómeros, racematos) de aplicación farmacéutica o cosmética. Se entiende por solvatos de los compuestos, los compuestos de adición de moléculas inertes de disolventes sobre los compuestos, que se forman debido a su fuerza de atracción mutua. Los solvatos son, por ejemplo, los monohidratos o los dihidratos o los alcoholatos. Los compuestos de la fórmula I pueden tener uno o varios centros quirales y, por lo tanto, pueden presentarse en diversas formas estereoisómeras. La fórmula I abarca todas estas formas. Siempre y cuando se utilice como compuesto de partida 3,6-lactona del ácido D-glucurónico, los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente, poseen fundamentalmente la estereoquímica que se representa en la fórmula I-1, donde R¹, R², R³ y R⁴ tienen un significado descrito anteriormente.

Los compuestos de fórmula I-1 son diastereómeros basados en 3,6-lactona del ácido α -D-(+)-glucurónico y 3,6-lactona del ácido β -D-(+)-glucurónico:



Una base de la fórmula I puede convertirse con un ácido en la sal de adición ácida correspondiente, por ejemplo, transformando cantidades equivalentes de la base y del ácido en un disolvente inerte como el etanol y mediante evaporación posterior. Para esta transformación se utilizan sobre todo ácidos que ofrecen sales fisiológicamente inocuas.

Por otra parte, los compuestos de la fórmula I pueden convertirse utilizando bases (por ejemplo, hidróxido o carbonato de sodio o potasio) en las correspondientes sales metálicas, en particular sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o bien en las correspondientes sales de amonio.

Preferentemente se utilizan los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente o como se describen a continuación como preferidos, incluidas las formas estereoisómeras. Se prefiere especialmente la utilización de los compuestos de fórmula I-1, donde R¹, R², R³ y R⁴ tienen uno de los significados indicados anteriormente o a continuación.

Los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones pueden broncear la piel. El glucuronolactonacetónido, el compuesto de fórmula I, como se describe a continuación, muestra un efecto de coloración comparable a la eritrolosa a una concentración idéntica en la formulación de ensayo.

En una combinación de al menos uno de los compuestos según la fórmula I, como se han descrito anteriormente, con dihidroxiacetona para el uso en formulaciones cosméticas que sirven para colorear la piel se observa una desviación rojiza preferida del tono de color conseguido.

Por lo tanto, con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona como autobronceador y con el uso de al menos un compuesto según la fórmula I, como se han descrito anteriormente, puede llevarse a cabo el autobronceado de la piel con una coloración de apariencia más natural sin el color amarillo no deseado de la piel coloreada.

En todo el documento, el concepto autobronceador o sustancia de autobronceado o sustancia autobronceadora se utilizan como sinónimos. Con estos conceptos se indica una sustancia que colorea la piel.

El principio de coloración a través de la formación de melanoides es el principio de coloración fundamental de las sustancias de autobronceado que reaccionan en el sentido de una reacción de Maillard o mediante una adición de Michael. Aunque, según los conocimientos anteriores, los compuestos de fórmula I no cuentan con un mecanismo de bronceado de este tipo, la capacidad de coloración de este tipo de sustancias de autobronceado clásico de Maillard puede intensificarse a pesar de todo de una forma sorprendente mediante el uso de al menos un compuesto según la fórmula I, como se ha descrito anteriormente.

Mediante el uso de compuestos según la fórmula I, como se han descrito anteriormente o descritos como preferidos, el proceso de coloración con dihidroxiacetona puede potenciarse y/o puede mejorarse el tono de color que se consigue. Por consiguiente, se entiende por potenciador del bronceado un compuesto según la fórmula I que, en la coloración de la piel con dihidroxiacetona, es capaz de conseguir un tono de color dado el caso más oscuro que está más desviado hacia el rojo que el tono de color que se consigue con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona sola.

Además, los compuestos según la fórmula I, como se han descrito anteriormente o descritos como preferidos, presentan un efecto de reducción del contraste que en el uso con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona reduce una coloración de la piel irregular y, por lo tanto, reduce el contraste entre las zonas de la piel coloreadas con más y menos intensidad. En este caso, una coloración de la piel irregular de este tipo puede producirse por una pigmentación irregular y/o una distribución distinta de la capa córnea. Un medio de reducción del contraste es, por consiguiente, una sustancia que reduce la coloración irregular de la piel reduciendo el contraste ente zonas de la piel coloreadas con más y menos intensidad.

Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como medio de reducción del contraste.

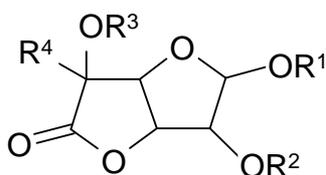
En combinación con dihidroxiacetona es posible obtener una coloración de la piel con coloraciones naturales, en particular desplazadas hacia el espectro de color rojo, siendo posible además una reducción del contraste ventajosa de zonas de piel coloreadas de forma irregular. Además, con la aplicación sobre la piel se puede reducir la sequedad de la piel de una forma igualmente ventajosa mediante los compuestos según la fórmula I, como se han descrito anteriormente.

Una reducción del contraste puede conseguirse, por lo tanto, en particular mediante preparaciones en las que se juntan combinaciones según la invención de dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona y al menos un compuesto según la fórmula I, como se ha descrito anteriormente, adicionalmente con un agente que inhibe la formación bioquímica de melanina. La unión de mezclas bronceadoras con sustancias que inhiben la melanogénesis consigue que zonas de piel ya hiperpigmentadas pierdan sus elevadas concentraciones de melanina y se imponga ampliamente sobre la superficie de la piel el tono de color conseguido mediante el colorante.

Para la combinación son adecuados inhibidores de la melanogénesis comerciales como, por ejemplo, el ácido ascórbico y sus derivados, la niacinamida, el amla, el ácido elágico, el extracto de moral, el ácido kójico, el extracto de regaliz, el rucinol, la hidroquinona, el ácido azelaico, la arbutina o del ascorbilfosfato de magnesio.

Además, sorprendentemente se descubrió que los compuestos de fórmula I, como se describen a continuación, son muy apropiados como colorantes directos para la coloración de fibras con queratina.

Por eso, un objeto de la invención es igualmente el uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

donde R¹ y R² cada uno independientemente entre sí representan arilo,

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

donde R^1 o R^2 puede representar H,

5 donde R^1 y R^2 juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

d) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

e) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

f) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

10 donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(\text{alquilo})_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

R^3 representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R^4 representa H u OR^3 ,

15 donde

arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(\text{alquilo})_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

20 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones para la coloración de fibras con queratina.

Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones, como colorante directo para la elaboración de un medio para la coloración de fibras con queratina.

25 Por fibras con queratina se entiende preferentemente cabello humano, lana, pieles o plumas. Sin embargo, los compuestos según la invención son adecuados principalmente también para la coloración de otras fibras naturales, como por ejemplo algodón, yute, sisal, lino o seda, o para la coloración de fibras naturales modificadas como, por ejemplo, celulosa regenerada, nitro-, alquil- o hidroxialquil- o acetilcelulosa. La fibra con queratina especialmente preferida es el cabello humano.

30 El concepto utilizado según la invención de "coloración de fibras con queratina" comprende todas las formas de modificación del color de las fibras. Comprende en particular las modificaciones del color comprendidas en los conceptos tinte, decoloración, coloración oxidativa, coloración semipermanente, coloración permanente así como coloración temporal. Igualmente las modificaciones del color pueden actuar de forma que presenten un resultado de la coloración más claro en comparación con el color inicial, como por ejemplo en la decoloración. Se entiende por el concepto "coloración de fibras con queratina" preferentemente un tinte o una coloración temporal, semipermanente o permanente.

35 Un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C es por ejemplo metilo, etilo, *iso*-propilo, propilo, butilo, sec-butilo o terc-butilo, pentilo, 1-, 2- o 3-metilbutilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo o n-decilo.

40 Un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C comprende los grupos previamente descritos del grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C y undecanilo, dodecanilo, tridecanilo, tetradecanilo, pentadecanilo, hexadecanilo, heptadecanilo, octadecanilo, nonadecanilo, eicosanilo, heneicosanilo, docosanilo, tricosanilo, tetracosanilo, pentacosanilo, hexacosanilo, heptacosanilo, octacosanilo, nonacosanilo y triacontanilo.

45 El término "alquilo" utilizado aquí significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C, preferentemente un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de C.

5 Un alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, en el que también puede haber varios enlaces dobles, es por ejemplo etenilo, alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec-butenilo, además 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, $-C_9H_{17}$, $-C_{10}H_{19}$ hasta $-C_{30}H_{49}$; preferentemente etenilo, alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec-butenilo, 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo o decenilo. Grupos alqueno especialmente preferidos son etenilo, 2- o 3-butenilo.

El término "arilo" utilizado aquí significa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C, por ejemplo fenilo, naftilo o fenantrilo, el cual puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo. Se prefieren los grupos arilo no sustituidos o fenilo correspondientemente sustituido.

10 El sustituyente R^3 representa preferentemente un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de C o H, de forma especialmente preferida H.

El sustituyente R^4 representa H u OR^3 , donde R^3 puede tener un significado indicado anteriormente o un significado preferido. El sustituyente R^4 representa de forma especialmente preferida H.

Preferentemente R^1 y R^2 forman juntos un anillo de cinco miembros que al menos puede estar sustituido con un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C

15 y/o puede estar sustituido con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles, el cual puede estar sustituido con al menos un grupo fenilo, pudiendo estar sustituido el grupo fenilo con alquilo, OH, Oalquilo, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo

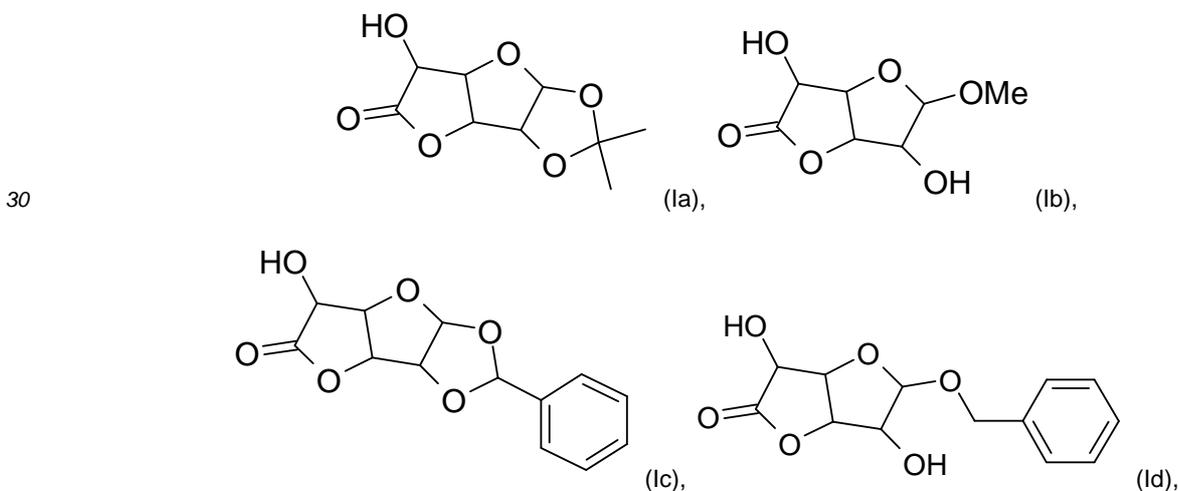
20 y/o puede estar sustituido con un grupo fenilo, pudiendo estar sustituido el grupo fenilo con alquilo, OH, Oalquilo, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo, donde el alquilo tiene un significado mencionado anteriormente o un significado mencionado preferido. Preferentemente el anillo de cinco miembros que se forma está monosustituido con metilo, etilo, 2-etilhexilo, fenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, metoxi-hidroxi-fenilo, 4-hidroxi-3-metoxi-fenil-etenilo o correspondientemente disustituido con dos grupos metilo, dos grupos fenilo, un grupo metilo y un grupo fenilo o un grupo metilo y un grupo tetradecilo.

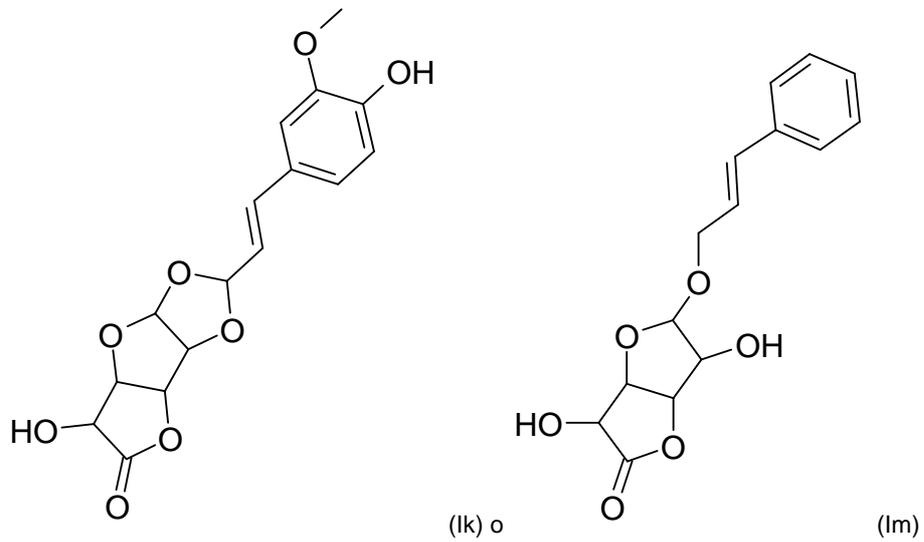
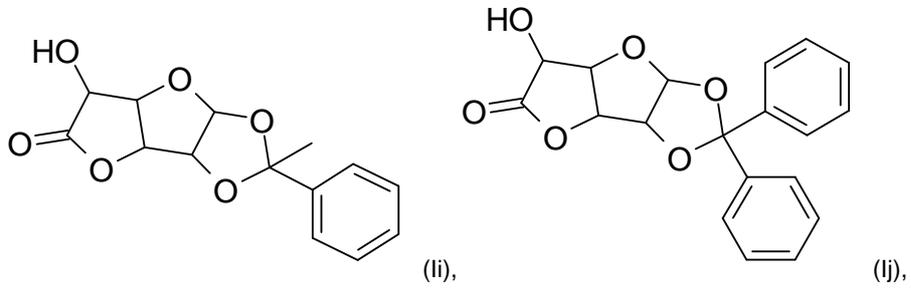
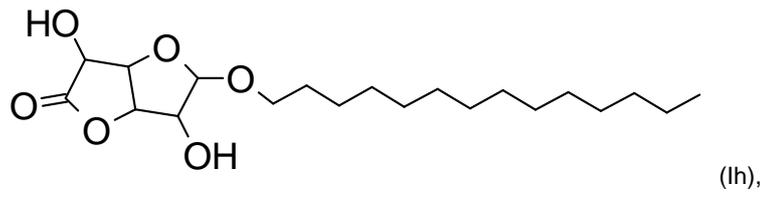
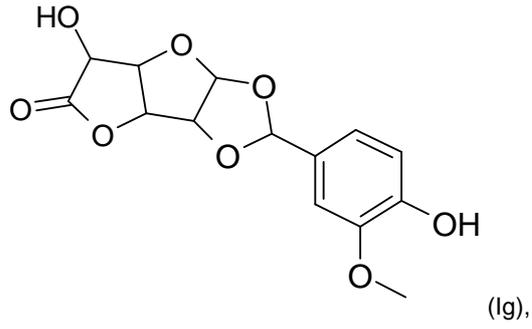
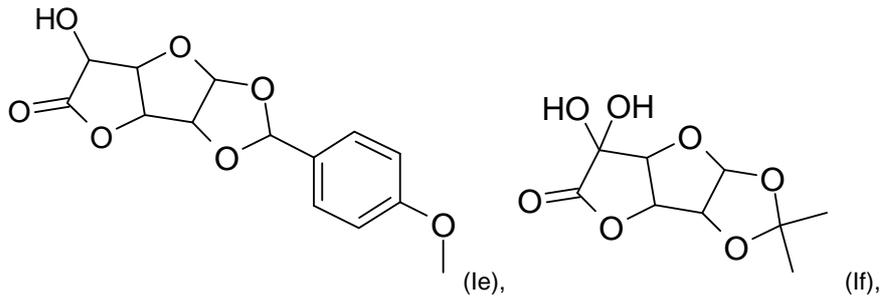
25 Si los sustituyentes R^1 y R^2 no forman un anillo, R^2 es preferentemente H y R^1 representa un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C, arilmetilo, ariletenilo o arilo, teniendo el arilo un significado como los descritos anteriormente.

Si los sustituyentes R^1 y R^2 no forman un anillo y R^2 es H, entonces R^1 es muy preferentemente metilo, etilo, 2-etilhexilo, n-tetradecilo, bencilo, fenilo o fenil-etenilo.

Compuestos individuales de fórmula I preferidos son

los compuestos desde (Ia) hasta (Im)





de los dos grupos OH de la glucuronolactona o del compuesto de fórmula II o de fórmula II-1 es distinta, de modo que la eterificación correspondiente puede controlarse mediante la dosificación y la química con grupos protectores.

Se especifican otros detalles en los ejemplos, que también sirven debidamente para describir la síntesis general.

5 Otro objeto de la invención son preparaciones que contienen dihidroxiacetona (DHA) y al menos un compuesto según la fórmula I, como se ha descrito anteriormente o descrito como preferido.

La preparación contiene preferiblemente al menos dihidroxiacetona en una cantidad de 0,01 hasta 20 % en peso, de forma especialmente preferible en una cantidad de 0,5 hasta 15 % en peso y muy preferiblemente en una cantidad de 1 hasta 8 % en peso, respecto a la cantidad total de la preparación.

10 La preparación contiene preferiblemente al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente o descrito como preferido, en una cantidad de 0,01 hasta 20 % en peso, de forma especialmente preferible en una cantidad de 0,5 hasta 15 % en peso y muy preferiblemente en una cantidad de 1 hasta 8 % en peso, respecto a la cantidad total de la preparación.

La preparación, como se ha descrito anteriormente, contiene por regla general un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas o dermatológicas, como se describe a continuación.

15 Las preparaciones pueden contener preferentemente coadyuvantes, como por ejemplo aceites cosméticos (p.ej. triglicéridos caprílicos/cápricos, benzoato de alquilo C12-15, isopropilmiristato, benzoato de arilalquilo como por ejemplo benzoato de fenetilo (X-Tend 226) u oleocomponentes de la marca Cosmacol como tartrato de dimiristilo, citrato de trialquilo C14-C15, lactato de alquilo C12-C13, salicilato de tridecilo, octanoato de alquilo C12-C13, malato de alquilo C12-C13, citrato de alquilo C12-C13, tartrato de alquilo C12-C13), o coadyuvantes polares próticos (p.ej. propilenglicol, glicerina, isopropanol, etanol) o los llamados solubilizantes (p.ej. butilftalimida, isopropilftalimida, dimetilisorbida). Aceites cosméticos muy especialmente preferidos son el lactato de alquilo C12-C13, comercializado como Cosmacol ELI y el benzoato de fenetilo, comercializado como X-Tend 226.

25 Las preparaciones con propiedades autobronceadoras, en particular, aquellas que contienen dihidroxiacetona, cuando se aplican sobre la piel humana son propensas a malos olores que supuestamente están provocados por productos de descomposición de la propia dihidroxiacetona o por productos de reacciones secundarias y que los usuarios pueden considerar desagradables en parte. Se ha demostrado que estos malos olores se reducen con el uso de captadores de formaldehído y/o flavonoides. Por eso, la preparación según la invención que contiene al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente con los sustituyentes indicados y también los sustituyentes mencionados como preferentes así como los compuestos individuales y al menos un autobronceador, preferentemente también contiene captadores de formaldehído así como, en caso necesario, flavonoides para mejorar el olor.

30 Sin embargo, los compuestos de fórmula I requeridos para las preparaciones según la invención, así como los correspondientes compuestos preferidos, también pueden contribuir por su parte a la mejora del olor, como se describe en la parte de los ejemplos. En particular, los compuestos de fórmula I, como se han descrito previamente, destacan por que no generan malos olores con el almacenamiento en una preparación.

Preferentemente, el captador de formaldehído se selecciona del grupo de disulfito de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o amonio. En especial se prefiere una preparación que contiene en combinación DHA Plus, una mezcla de DHA, disulfito de sodio y estearato de magnesio.

40 DHA Plus es una mezcla de productos que contiene metabisulfito de sodio, equivalente a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ o INCI: sodium disulfite, para enmascarar, eliminar o neutralizar el formaldehído. La adición de metabisulfito de sodio en las formulaciones acabadas produce una reducción significativa o la prevención del olor desagradable. DHA Plus es vendido por la empresa Merck, Darmstadt.

45 La preparación según la invención que contiene al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente con los sustituyentes indicados y también los sustituyentes preferentemente mencionados así como los compuestos mencionados, y al menos dihidroxiacetona como autobronceador, puede contener de forma especialmente preferida flavonoides para mejorar el olor y, en caso necesario, para acelerar el bronceado.

El flavonoide actúa al mismo tiempo también como estabilizador de los autobronceadores o las sustancias de autobronceado y/o reduce o evita o mejora los malos olores que dependen del almacenamiento, que también pueden resultar de los aditivos o coadyuvantes contenidos.

Preferentemente se trata de un flavonoide en el que uno o varios grupos hidroxifenólicos están bloqueados mediante eterificación o esterificación. Así, por ejemplo, los flavonoides sustituidos con hidroxietilo, como preferentemente troxerutina, troxequeretina, troxeisoqueretina o troxeluteolina, y sulfatos de flavonoide o fosfatos de flavonoide, como preferentemente sulfato de rutina, han demostrado ser flavonoides adecuados especialmente buenos. Especialmente preferidos en el sentido de la aplicación según la invención son el sulfato de rutina y la troxerutina. Se prefiere muy en especial el uso de troxerutina.

Los flavonoides preferidos disponen de una estructura fundamental de flavano no cargada positivamente. Se supone que estos flavonoides complejan iones metálicos como por ejemplo Fe^{2+}/Cu^{2+} y de este modo se evitan o se reducen los procesos de oxidación en sustancias aromáticas o compuestos cuya descomposición produce malos olores.

En especial se prefiere una preparación que junto con al menos un compuesto de fórmula I contiene DHA Rapid. DHA Rapid es una mezcla de productos que contiene dihidroxiacetona y troxerutina, de la empresa Merck, Darmstadt. Esta preparación especialmente preferida también puede contener, en caso necesario, otro captador de formaldehído, por ejemplo disulfito de sodio.

Las premezclas y preparaciones correspondientes que contienen captadores de formaldehído así como, en caso necesario, flavonoides para mejorar el olor sobre la piel se describen en la solicitud de patente alemana DE 10 2007 013 368 A1, cuyo contenido correspondiente también queda explícitamente dentro de la revelación de la presente solicitud.

Así, las preparaciones son normalmente preparaciones de uso tópico, por ejemplo formulaciones cosméticas o dermatológicas o productos medicinales. En este caso, las preparaciones contienen un vehículo cosmético o dermatológico adecuado y otros componentes opcionales adecuados según el perfil de propiedades deseado. Si son preparaciones farmacéuticas, las preparaciones contienen en este caso un vehículo farmacéuticamente compatible y opcionalmente otros productos activos farmacéuticos.

En el sentido de la invención, de uso tópico significa que la preparación se utiliza de forma local y externa, es decir, que la preparación debe ser adecuada para, por ejemplo, poderse aplicar sobre la piel.

En el sentido de la presente invención, además del concepto preparación también se usa con el mismo significado el concepto medio o formulación.

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 revelan en las reivindicaciones.

Un objeto de la invención es también un procedimiento para la elaboración de una preparación, como se ha descrito anteriormente, donde al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente o descrito como preferido, se mezcla con un vehículo y, dado el caso, con otras sustancias activas o coadyuvantes. Entonces se añade y se mezcla, dado el caso, al menos otra sustancia autobronceadora y por último se añade dihidroxiacetona y se mezcla. En el siguiente apartado se describen con todo detalle vehículos así como sustancias activas y coadyuvantes adecuados.

En las preparaciones descritas, que según la invención contienen al menos un compuesto según la fórmula I, como se ha descrito anteriormente o descrito como preferido, también pueden contener además pigmentos colorantes, no estando limitada la estructura en capas de los pigmentos.

Preferentemente el pigmento colorante debería ser color carne o pardo cuando se usa de 0,5 hasta 5 % en peso. La selección de un pigmento correspondiente es conocida por el especialista.

Las preparaciones preferidas, junto con los compuestos según la fórmula I, pueden contener al menos dihidroxiacetona como sustancia de autobronceado así como, en caso necesario, otros componentes filtros UV orgánicos adicionales, denominados filtros de protección solar hidrófilos o lipófilos que son eficaces (absorbente) en el espectro UVA y/o en el espectro UVB y/o IR y/o espectro VIS. Estas sustancias pueden seleccionarse en particular entre derivados de ácido cinámico, derivados de ácido salicílico, derivados de alcanfor, derivados de triazina, derivados de β,β -difenilacrilatos, derivados de ácido p-aminobenzoico así como filtros poliméricos y filtros de silicona, los cuales se describen en la solicitud WO-93/04665. Otros ejemplos de filtros orgánicos se indican en la solicitud de patente EP-A 0 487 404.

Las sustancias orgánicas adecuadas de protección UV se seleccionan preferentemente de la siguiente lista: Ethylhexyl salicylate, Phenylbenzimidazolesulfonic acid, Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-5, n-Hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate, 4-Methylbenzylidencamphor, Terephthalylidenedicamphorsulfonic acid, Disodium phenyldibenzimidazoletetrasulfonate, 5 Methylenebis(benzotriazolyl)tetramethylbutylphenol, Ethylhexyl Triazone, Diethylhexyl Butamido Triazone, Drometrizole 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 los mismos.

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

- 10 Las preparaciones pueden contener, junto con los compuestos de fórmula I, al menos dihidroxiacetona como sustancia de autobronceado así como, en caso necesario, otros filtros UV orgánicos, como se han descrito anteriormente, filtros UV inorgánicos adicionales, denominados filtros UV en forma de partícula.

Estas combinaciones con filtros UV en forma de partícula son posibles tanto en forma de polvo como también en forma de dispersión o pasta.

- 15 A este respecto, se prefieren tanto los del grupo de dióxidos de titanio, como por ejemplo dióxido de titanio recubierto (p.ej. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA, Eusolex®T-AVO, Eusolex®T-OLEO), óxidos de zinc (p.ej. Sachtotec®) como también óxidos de cerio y/u óxidos de circonio.

- 20 Además, puede ser preferible que las preparaciones contengan filtros UV inorgánicos que se han tratado con métodos habituales, como se describen por ejemplo en *Cosmetics & Toiletries*, **1990**, 105, 53-64. En este caso pueden seleccionarse uno o varios de los siguientes componentes de postratamiento: aminoácidos, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes de ácidos grasos, tensioactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, polietilenos, siliconas, proteínas (en especial colágeno o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, óxido de aluminio, otros óxidos metálicos, fosfatos, como hexametáfosfato de sodio o glicerina.

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

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

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

Las preparaciones preferidas también pueden contener al menos un principio activo cosmético adicional, por ejemplo seleccionado entre antioxidantes, principios activos antiedad, antiarrugas, anticaspa, antiacné, desodorantes, principios activos anticelulíticos, principios activos blanqueadores de la piel o vitaminas.

- 35 Principios activos antiedad adecuados, en particular para preparaciones para el cuidado de la piel, son preferentemente los denominados solutos compatibles.

- 40 Se usan como solutos compatibles preferentemente sustancias escogidas del grupo formado por ácidos pirimidincarboxílicos (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), β-manosilglicerato (firoína), β-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.

Adicionalmente pueden usarse como principios activos antiedad productos de la empresa Merck como por ejemplo 5,7-dihidroxi-2-metil-cromona, comercializado con el nombre comercial RonaCare® Luremine, o el producto comercial RonaCare®Isoquercetin, RonaCare®Tiliroxid o RonaCare® Cyclopeptide 5.

- 45 Las preparaciones también pueden contener uno o varios principios activos blanqueadores o sinónimamente principios activos de despigmentación. Los principios activos blanqueadores pueden ser, en principio, todos los principios activos conocidos por el especialista. Ejemplos de compuestos con actividad blanqueadora son la hidroquinona, el ácido kójico, la arbutina, la aloesina, la niacinamida, el ácido azelaico, el ácido elágico, el extracto de moral, el ascorbilfosfato de magnesio, el extracto de regaliz, el amla, el ácido ascórbico o el rucinol.

Las preparaciones a emplear pueden contener vitaminas como ingredientes adicionales.

- Preferentemente las vitaminas y derivados de vitaminas se seleccionan entre vitamina A, propionato de vitamina A, palmitato de vitamina A, acetato de vitamina A, retinol, vitamina B, clorhidrato de tiamina (vitamina B₁), riboflavina (vitamina B₂), amida del ácido nicotínico, vitamina C (ácido ascórbico), vitamina D, ergocalciferol (vitamina D₂), vitamina E, DL- α -tocoferol, acetato de tocoferol E, hidrogenosuccinato de tocoferol, vitamina K₁, esculina (principio activo de la vitamina P), tiamina (vitamina B₁), ácido nicotínico (niacina), piridoxina, piridoxal, piridoxamina, (vitamina B₆), ácido pantoténico, biotina, ácido fólico y cobalamina (vitamina B₁₂), en particular se prefieren palmitato de vitamina A, vitamina C y sus derivados, DL- α -tocoferol, acetato de tocoferol E, ácido nicotínico, ácido pantoténico y biotina. Las vitaminas se añaden con las premezclas o preparaciones que contienen flavonoides normalmente para uso cosmético en el intervalo de 0,01 hasta 5,0 % en peso, respecto al peso total.
- 5
- 10 Los retinoides descritos son al mismo tiempo también principios activos anticelulíticos eficaces. Un principio activo anticelulítico también conocido es la cafeína.
- Los componentes mencionados de la preparación pueden introducirse de las formas habituales con ayuda de técnicas completamente conocidas por el especialista.
- 15 Las preparaciones adecuadas para un uso externo son, por ejemplo, en forma de crema o leche (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), en forma de loción o emulsión, en forma de geles o disoluciones oleoalcohólicas, oleoacuosas o acuoalcohólicas que puedan aplicarse con spray sobre la piel. Pueden prepararse como barras sólidas o como aerosoles.
- Como modo de aplicación de las preparaciones que pueden emplearse se mencionan: disoluciones, suspensiones, emulsiones, emulsiones PIT, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, preparados de limpieza con tensioactivos, aceites, aerosoles emplastos, cataplasmas, apósitos y sprays.
- 20 Los aditivos preferidos provienen del grupo de conservantes, estabilizadores, solubilizantes, colorantes y desodorantes.
- Las pomadas, pastas, cremas y geles pueden contener vehículos convencionales que sean adecuados para la aplicación tópica, p.ej., grasas animales y vegetales, ceras, parafinas, almidón, tragacanto, derivados de celulosa, polietilenglicoles, siliconas, bentonita, ácido silícico, talco y óxido de zinc o mezclas de estas sustancias.
- 25 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 licuados y volátiles, p.ej. clorofluorocarbonos, propano/butano o éter dimetilico. De forma ventajosa también puede utilizarse aire a presión.
- 30 Las disoluciones y emulsiones pueden contener los vehículos convencionales, como disolventes, solubilizadores 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.
- 35 En general, un solubilizante preferido es el éster de 2-isopropil-5-metil-ciclohexancarboxil-D-alanina.
- Las suspensiones pueden contener los vehículos convencionales como diluyentes líquidos, 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.
- 40 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.
- 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, alquilamidobetainas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites vegetales y sintéticos, derivados de lanolina, ésteres de glicerina-ácidos grasos o mezclas de estas sustancias.
- 45 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.
- 50

Otros modos de aplicación cosmética típicos son también los lápices de labios, 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 pertenecen a las formas de preparación preferidas.

5 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 normalmente 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;

10 - 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 estos.

15 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.

20 La fase acuosa de las preparaciones que se emplean 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
25 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 poliacrilatos, preferentemente un poliacrilato del grupo de los llamados carbopoles, por ejemplo los carbopoles de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984, solos o combinados.

30 Las preparaciones pueden contener adyuvantes cosméticos, los cuales se utilizan habitualmente en este tipo de preparaciones como p.ej. espesantes, plastificantes, hidratantes, tensioactivos, emulsionantes, conservantes, agentes antiespumantes, perfumes, ceras, lanolina, propulsores, colorantes y/o pigmentos y otros ingredientes utilizados habitualmente en cosmética.

35 Los compuestos de fórmula I, como se han descrito anteriormente o descritos como preferidos, se utilizan en particular en medios para la coloración de fibras con queratina, en particular para la coloración de cabello humano, los cuales se seleccionan por ejemplo entre un fijador del color, una loción colorante, una espuma colorante, un acondicionador colorante, un gel colorante o una crema colorante. Sin embargo, también pueden encontrarse en medios para la coloración permanente del cabello, por ejemplo, en sistemas multicomponentes.

40 Los correspondientes medios para la coloración de las fibras con queratina, como se han descrito anteriormente, contienen el/los compuesto(s) de fórmula I preferentemente en cantidades superiores a 0,01 % en peso e inferiores a 10 % en peso, respecto al medio total. Los medios preferidos para colorear fibras con queratina se caracterizan porque el/los compuesto(s) de fórmula I se encuentran en cantidades de 0,05 hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,1 hasta 2,5 % en peso, de forma especialmente preferida de 0,25 hasta 1,5 % en peso y en particular de 0,4 hasta 1 % en peso, respecto al medio total.

45 Los medios correspondientes que contienen al menos un compuesto de fórmula I sirven para la modificación del color de fibras con queratina, como se ha descrito anteriormente, en particular del cabello humano. La modificación del color puede realizarse solo a causa del/ de los compuesto(s) de fórmula I, pero los medios también pueden contener adicionalmente otras sustancias que modifiquen el color, por ejemplo, otros colorantes directos y/o tintes de oxidación. Al menos un compuesto de fórmula I se utiliza preferentemente en tintes que contienen además 0,001 hasta 5 % en peso de uno o varios precursores de colorantes de oxidación y/o colorantes directos.

Los colorantes de oxidación resultan del acoplamiento oxidativo de uno o varios componentes productores entre ellos o con uno o varios componentes acopladores. Los componentes acopladores y productores se denominan precursores de colorantes de oxidación.

5 El medio para colorear las fibras con queratina que contiene al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente, puede formularse como medio con un componente, como medio con dos componentes o como medio con tres componentes y utilizarse correspondientemente. Una separación en sistemas multicomponentes es apropiada en particular cuando se esperan o se temen incompatibilidades de los ingredientes. En este tipo de sistemas, el medio a emplear es elaborado por el consumidor directamente antes del uso mediante la mezcla de los componentes.

10 Por ejemplo, en el caso de la coloración permanente del cabello, a menudo se utiliza un medio que contiene el oxidante como primer componente separado de los demás tintes que contienen por ejemplo los precursores de los colorantes de oxidación.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la coloración de fibras con queratina en el que el medio para la coloración de fibras con queratina que contiene al menos un compuesto de fórmula I, como se ha descrito anteriormente o descrito como preferido, se aplica al menos una vez al día o al menos dos veces o varias veces una detrás de otra sobre las fibras con queratina, se deja un tiempo, habitualmente aproximadamente de 20 hasta 45 minutos y a continuación se vuelve a enjuagar o se lava con un champú.

El procedimiento para la coloración de fibras con queratina según la invención descrito de esta forma es muy suave, puesto que puede prescindirse del agente de pretratamiento alcalinizante.

20 Sin embargo, también es posible realizar un pretratamiento de las fibras con queratina y entonces aplicar el medio que contiene al menos un compuesto de fórmula I.

25 Un medio de pretratamiento de este tipo puede ser básico, ácido o neutro, sin embargo, preferentemente es básico. El medio de pretratamiento presenta preferentemente NH_3 y/o $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$. Habitualmente la etapa de pretratamiento se realiza antes de la etapa de coloración, pero también se puede concebir una realización simultánea de la etapa de pretratamiento y la etapa de coloración con una formulación correspondiente.

Los correspondientes medios para la coloración que contienen al menos un compuesto de fórmula I se elaboran por mezcla, en particular dispersión y/o emulsión y/o disolución de al menos un compuesto según la fórmula I, como se ha descrito anteriormente, con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, dermatológicas y, dado el caso, coadyuvantes y/o cargas.

30 Además, para poder, por ejemplo, efectuar ajustes de color adicionales, los medios que contienen al menos un compuesto de fórmula I y/o II contienen componentes colorantes de oxidación adicionales.

35 Por regla general, los componentes de acoplamiento permiten al menos una sustitución de un resto químico del acoplador por la forma oxidada de los componentes productores. De este modo se forma un enlace covalente entre los componentes acopladores y productores. Son acopladores preferidos los compuestos cíclicos que llevan en el ciclo al menos dos grupos seleccionados entre (i) grupos amino dado el caso sustituidos y/o (ii) grupos hidroxilo. Estos grupos se encuentran conjugados a través de un sistema de dobles enlaces. Cuando el compuesto cíclico es un anillo de seis, los grupos indicados se encuentran preferentemente en posición orto o en posición meta entre sí.

40 Así, en general, los componentes productores y los componentes acopladores se utilizan en cantidades aproximadamente molares entre sí. Cuando el uso molar también ha demostrado ser conveniente, un cierto exceso de cada uno de los precursores del colorante de oxidación no es perjudicial, de forma que los componentes productores y los componentes acopladores pueden encontrarse en una relación molar de 1:0,5 hasta 1:3, en particular de 1:1 hasta 1:2.

45 Componentes colorantes de oxidación adecuados del tipo productor son la p-fenilendiamina y sus derivados. Las p-fenilendiaminas adecuadas se seleccionan entre uno o varios compuestos del grupo formado por p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-p-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)anilina, N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-amino-2-cloroanilina, 2-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxi-etil)-p-fenilendiamina, 2-fluoro-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(2-hidroxi-propil)-p-fenilendiamina, 2-hidroxi-metil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N-etil-N-2-hidroxi-etil-p-fenilendiamina, N-(2,3-dihidroxi-propil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(2-hidroxi-etil-oxi)-p-fenilendiamina, 2-metoxi-metil-p-fenilendiamina, 2-(2-acetil-amino-etil-oxi)-p-fenilendiamina, N-(2-metoxi-etil)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 5,8-diaminobenzo-1,4-

dioxano así como sus sales fisiológicamente compatibles. Otros derivados de p-fenilendiamina adecuados se seleccionan entre al menos un compuesto del grupo p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxi-etil)-p-fenilendiamina, N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina así como las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos.

Pueden utilizarse como otros compuestos productores adecuados compuestos que contienen al menos dos núcleos aromáticos que estén sustituidos con grupos amino y/o hidroxilo. Otros componentes productores adecuados se seleccionan en particular entre al menos un compuesto del grupo formado por N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropano-2-ol, N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-(metilamino)fenil)tetrametilendiamina, N,N'-dietil-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, N,N'-bis-(2-hidroxi-5-aminobencil)piperazina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano así como sus sales fisiológicamente compatibles. Otros componentes productores de dos núcleos adecuados se seleccionan entre N,N'-bis-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, 1,10-bis-(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano o una de las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos.

Además, también puede ser posible utilizar como componentes productores un derivado de p-aminofenol o una de sus sales fisiológicamente compatibles. Los p-aminofenoles preferidos son p-aminofenol, N-metil-p-aminofenol, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-fluorofenol, 2-hidroximetilamino-4-aminofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)-fenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(2-hidroxi-etil-aminometil)fenol, 4-amino-2-(1,2-dihidroxi-etil)fenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietilaminometil)-fenol así como sus sales fisiológicamente compatibles. Compuestos especialmente preferidos son p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(1,2-dihidroxi-etil)fenol y 4-amino-2-(dietilaminometil)fenol.

Además, los componentes de formación pueden seleccionarse entre o-aminofenol y sus derivados, como por ejemplo 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-5-metilfenol o 2-amino-4-clorofenol.

Además, los componentes productores pueden seleccionarse entre componentes productores heterocíclicos, como por ejemplo derivados de pirimidina, derivados de pirazol, derivados de pirazolopirimidina o sus sales fisiológicamente compatibles. Derivados de pirimidina preferidos son en particular los compuestos 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina. Otros derivados de pirazol adecuados son los compuestos que se seleccionan entre 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-t-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-t-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, así como sus sales fisiológicamente compatibles, en particular, no obstante, 4,5-diamino-1-(2-hidroxi-etil)pirazol. Como pirazolopirimidinas son adecuadas en particular pirazolo[1,5-a]pirimidinas, seleccionándose las pirazolo[1,5-a]pirimidinas preferidas entre pirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,5-dimetil-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, pirazolo[1,5-a]pirimidin-3,5-diamina, 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,5-diamina, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)amino]etanol, 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)amino]etanol, 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina así como sus sales fisiológicamente compatibles y sus formas tautoméricas

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

Los componentes productores se utilizan preferentemente en una cantidad de 0,0001 hasta 10 % en peso, preferentemente 0,001 hasta 5 % en peso, respecto a la cantidad total de tinte.

Componentes colorantes de oxidación adecuados del tipo acoplador se seleccionan preferentemente entre m-aminofenol y/o sus derivados, m-diaminobenceno y/o sus derivados, o-diaminobenceno y/o sus derivados, o-aminofenol y/o sus derivados, derivados de naftalina con al menos un grupo hidroxilo, di- o bien trihidroxibenceno y/o sus derivados, derivados de piridina, derivados de pirimidina, derivados de monohidroxiindol y/o derivados de monoaminoindol, derivados de monohidroxiindolina y/o derivados de monoaminoindolina, derivados de pirazolona, como por ejemplo 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, derivados de morfolina, como por ejemplo 6-hidroxibenzomorfolina o 6-aminobenzomorfolina, derivados de quinoxalina, como por ejemplo 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, y/o mezclas de dos o varios compuestos de una o varias de estas clases.

Otros componentes acopladores que pueden emplearse, como los m-aminofenoles o sus derivados, se seleccionan preferentemente entre al menos un compuesto del grupo formado por 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxilo-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-dietilaminofenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxilo-5-(metilamitio)benceno, 3-etilamino-4-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol y sus sales fisiológicamente compatibles.

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

Otros componentes acopladores, como por ejemplo los o-diaminobencenos o sus derivados, se seleccionan preferentemente entre al menos un compuesto del grupo formado por ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno y sus sales fisiológicamente compatibles.

Otros componentes acopladores que pueden utilizarse, como por ejemplo di- o bien trihidroxibencenos y sus derivados, se seleccionan entre al menos un compuesto del grupo formado por resorcina, monometiléter de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenceno.

Otros componentes acopladores que pueden utilizarse, como por ejemplo los derivados de piridina, se seleccionan entre al menos un compuesto del grupo formado por 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxilo-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxilo-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 3,4-diaminopiridina, 2-(2-metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 2-(4'-metoxifenil)amino-3-aminopiridina y sus sales fisiológicamente compatibles.

Derivados de naftalina adecuados como componentes acopladores con al menos un grupo hidroxilo se seleccionan entre al menos un compuesto del grupo formado por 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil-1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,3-dihidroxinaftalina, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,6-dihidroxinaftalina, 1,7-dihidroxinaftalina, 1,8-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina y 2,3-dihidroxinaftalina.

Derivados de indol adecuados como componentes acopladores se seleccionan entre 4-hidroxiloindol, 6-hidroxiloindol y 7-hidroxiloindol y sus sales fisiológicamente compatibles.

Derivados de indolina adecuados como componentes acopladores se seleccionan entre 4-hidroxiloindolina, 6-hidroxiloindolina y 7-hidroxiloindolina y sus sales fisiológicamente compatibles.

Derivados de pirimidina adecuados como componentes acopladores se seleccionan entre al menos un compuesto del grupo formado por 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxilo-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxilo-2-metilpirimidina y sus sales fisiológicamente compatibles.

Componentes acopladores adecuados se seleccionan entre 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxilo-4-aminofenoxietanol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 2-aminofenol, 3-fenilendiamina, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2-hidroxietilamino)benceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenil)propano, 2,6-bis(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-

hidroxietilamino]-2-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil)amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)-5-metilfenilamina, 1-amino-3-bis-(2-hidroxietil)aminobenceno, resorcina, 2-metilresorcina, 4-clororesorcina, 1,2,4-trihidroxibenceno, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftalina, 2,7-dihidroxi-naftalina, 1,7-dihidroxi-naftalina, 1,8-dihidroxi-naftalina, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol, 7-hidroxiindol, 4-hidroxiindolina, 6-hidroxiindolina, 7-hidroxiindolina o mezcla de estos compuestos o sus sales fisiológicamente compatibles. Se prefieren en especial resorcina, 2-metilresorcina, 5-amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 2-amino-3-hidroxipiridina y 1-naftol así como una de sus sales fisiológicamente compatibles.

Los componentes acopladores se utilizan preferentemente en una cantidad de 0,0001 hasta 10 % en peso, preferentemente 0,001 hasta 5 % en peso, respecto a la cantidad total de medio.

Para las coloraciones temporales se utilizan habitualmente medios de coloración o tinte que contienen como componentes de coloración los denominados tintes directos. En este caso se trata de moléculas de colorante que se fijan directamente sobre el sustrato y no necesitan ningún proceso oxidativo para la formación del color. Entre estos colorantes se encuentra, por ejemplo, la henna, ya conocida desde la antigüedad para colorear cuerpo y cabello. Por regla general, frente al uso de champú estas coloraciones son claramente más sensibles que las coloraciones oxidativas, de modo que entonces se produce una desviación variada de los matices no deseada mucho más rápida o incluso una pérdida del color aparentemente homogénea.

Además, los medios según la invención pueden contener al menos otro colorante directo. En este caso se trata de colorantes que se fijan directamente sobre el cabello y no necesitan ningún proceso oxidativo para la formación del color. Los colorantes directos son habitualmente nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles.

Los colorantes directos se introducen cada uno preferentemente en una cantidad de 0,001 hasta 20 % en peso respecto a la preparación total. La cantidad total de colorantes directos asciende preferentemente como máximo al 20 % en peso.

Colorantes directos aniónicos preferidos son los compuestos que se conocen bajo la denominación internacional (INCI) o los nombres comerciales Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 52, Pigment Red 57:1, Acid Blue 7, Acid Green 50, Acid Violet 43, Acid Black 1 y Acid Black 52.

Colorantes directos catiónicos preferidos son además

(a) colorantes de trifenilmetano catiónicos, como por ejemplo Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,

(b) sistemas aromáticos que están sustituidos con un grupo de nitrógeno cuaternario, como por ejemplo Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como

(c) colorantes directos que contienen un heterociclo que al menos presenta un átomo de nitrógeno cuaternario, como se mencionan por ejemplo en el documento EP-A2-998 908, al cual se remite explícitamente llegado a este punto, en las reivindicaciones de la 6 a la 11.

Son colorantes directos no iónicos adecuados en particular los colorantes nitrogenados y de quinona y los colorantes azoicos neutros.

Además, pueden utilizarse como colorantes directos también colorantes que proceden de la naturaleza, como los que se encuentran por ejemplo en el rojo de henna, el neutro de henna, el negro de henna, la manzanilla, la madera de sándalo, el té negro, la corteza de arraclán, la salvia, el palo de tinte, la raíz de rubio roja, el catechu, el cedro y la raíz de palomilla de tintes.

Los medios contienen con especial preferencia peróxido de hidrógeno adicionalmente. Son medios de este tipo para la coloración y, dado el caso, el aclarado simultáneo de fibras con queratina especialmente preferidos los que contienen de 0,5 hasta 15 % en peso, preferentemente de 1 hasta 12,5 % en peso, de forma especialmente preferente de 2,5 hasta 10 % en peso y en particular de 3 hasta 6 % en peso de peróxido de hidrógeno (calculado como H₂O₂ al 100 %).

El peróxido de hidrógeno también puede emplearse en forma de sus compuestos de adición en vehículos sólidos, preferentemente se utiliza el propio peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se emplea como disolución o en forma de un compuesto de adición de peróxido de hidrógeno en compuestos inorgánicos u orgánicos, como por

ejemplo perborato de sodio, percarbonato de sodio, percarbonato de magnesio, percarbamida de sodio, polivinilpirrolidona nH_2O_2 (n es un número entero positivo mayor de 0), peróxido de urea y peróxido de melamina.

5 Muy en especial se prefieren disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se determina por un lado a partir de las normativas legales y por otro lado a partir del efecto deseado; preferentemente se utilizan disoluciones en agua del 6 al 12 por ciento.

Para una modificación del color mediante aclarado o decolorado del sustrato, por ejemplo del cabello, junto con el oxidante se utiliza en medios cosméticos adicionalmente al menos un potenciador de la decoloración.

Los potenciadores de la decoloración se emplean preferentemente para aumentar el efecto de decoloración de un oxidante, en particular del peróxido de hidrógeno. Son potenciadores de la decoloración adecuados

10 (PD-i) compuestos que bajo condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos y/o dado el caso ácidos perbenzoicos,

y/o

(PD-ii) sales de carbonato y/o hidrogenocarbonato,

y/o

15 (PD-iii) carbonatos orgánicos,

y/o

(PD-iv) ácidos carboxílicos,

y/o

(PD-v) compuestos peroxídicos.

20 Los potenciadores de la decoloración son preferentemente compuestos peroxídicos, en particular compuestos peroxídicos inorgánicos. Entre los compuestos peroxídicos potenciadores de la decoloración no se encuentra ningún producto de adición de peróxido de hidrógeno en otros componentes y tampoco el propio peróxido de hidrógeno. Además, la elección de compuestos peroxídicos no está sujeta a ninguna limitación. Compuestos peroxídicos preferidos son sales de peroxidisulfato, sales de persulfato, sales de peroxidifosfato (en particular peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de potasio, peroxidisulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, peroxidifosfato de potasio) y peróxidos (como peróxido de bario y peróxido de magnesio). Entre estos compuestos peroxídicos, que también se pueden utilizar combinados, se encuentran según la invención los peroxidisulfatos, en particular el peroxidisulfato de amonio. En este caso, se prefieren los medios para la coloración y, dado el caso, el aclarado simultáneo de fibras con queratina que contienen adicionalmente de

25 0,01 hasta 2 % en peso de al menos un compuesto peroxídico sólido seleccionado entre persulfatos, peroxomonosulfatos y peroxidisulfatos de amonio, de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, donde el medio preferido contiene peroxidisulfatos que preferentemente se seleccionan entre peroxidisulfato de sodio y/o peroxidisulfato de potasio y/o peroxidisulfato de amonio y donde el medio preferido contiene al menos dos peroxidisulfatos distintos.

35 Además, se prefieren en especial los persulfatos, en particular la mezcla denominada sal de caro de peroxosulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio y sulfato de potasio.

Los potenciadores de la decoloración se encuentran en los medios cosméticos según la invención preferentemente en cantidades de 5 hasta 30 % en peso, en particular en cantidades de 8 hasta 20 % en peso respecto al peso del medio listo para su uso.

40 Además, ha demostrado ser ventajoso que el medio de coloración y/o de aclarado contenga sustancias tensioactivas no iónicas.

Así, se prefieren aquellas sustancias tensioactivas que presenten un valor HLB de 5,0 y superior. Para la definición del valor HLB se remite a las explicaciones de Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, III. Volumen: Die Körperpflegemittel, 2ª edición, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 1973, págs. 68-78 y de Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfümerie und Kosmetik, 4ª edición, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1974, págs. 466-474, así como las obras originales allí citadas.

45

- Sustancias tensioactivas no ionogénicas especialmente preferidas son en este caso, por el procesado sencillo, sustancias comerciales como sólidos o líquidos en forma pura. La definición de pureza no se refiere en este contexto a compuestos químicamente puros. Más bien, en particular cuando se trata de productos de fuentes naturales, pueden utilizarse mezclas de distintos homólogos, por ejemplo con distintas longitudes de cadenas de alquilo, como se encuentran en productos basados en grasas o aceites naturales. También en el caso de productos alcoxilados, habitualmente las mezclas presentan distintos grados de alcoxilación. En este contexto el concepto pureza se refiere más bien al hecho de que las sustancias seleccionadas no deben tener disolventes, agentes reguladores ni otras sustancias adicionales.
- Como componente adicional, las preparaciones según la invención pueden contener al menos un compuesto de amonio del grupo de cloruro de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, sulfato de amonio y/o carbamato de amonio en una cantidad de 0,5 hasta 10, preferentemente de 1 hasta 5 % en peso respecto a la preparación total del medio.
- Además, los medios de coloración y/o aclarado según la invención pueden contener otros principios activos, coadyuvantes y aditivos, como por ejemplo
- polímeros no iónicos como por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanos,
 - polímeros catiónicos como éter de celulosa cuaternizado, polisiloxanos con grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de metacrilato de dimetilamino-etilo- vinilpirrolidona cuaternizados con sulfato de dietilo, copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de imidazolinio y alcohol polivinílico cuaternizado,
 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros como por ejemplo copolímeros de acrilato/cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio y copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo,
 - polímeros aniónicos como por ejemplo ácidos de poliacrilo, ácidos de poliacrilo reticulados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilviniléter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc.butil-acrilamida,
 - espesantes como agar-agar, goma guar, alginatos, goma de xantano, goma arábica, goma karaya, harina de semillas de algarrobo, gomas de linaza, dextrano, derivados de celulosa, p.ej. metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados como amilosa, amilopectina y dextrina, arcillas como p.ej. bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos como p.ej. polivinilalcohol,
 - estructurantes como ácido maleico y ácido láctico,
 - compuestos acondicionadores capilares como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina,
 - hidrolizados de proteína, en particular hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, lactoproteína, proteína de soja y proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos así como hidrolizados de proteína cuaternizados,
 - aceites de perfume, dimetilisorbida y ciclodextrinas,
 - disolventes y solubilizadores como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
 - principios activos que mejoran la estructura de las fibras, en particular, mono-, di- y oligosacáridos como por ejemplo, glucosa, galactosa, fructosa, azúcar de fruta y lactosa,
 - aminas cuaternarias como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio
 - antiespumantes como siliconas,
 - colorantes para teñir el medio,
 - principios activos anticropa como olamina de piroctona, omadina de zinc y climbazol,

- agentes fotoprotectores, en particular benzofenonas derivatizadas, derivados de ácido cinámico y triazinas,
- sustancias para ajustar el valor de pH, como por ejemplo ácidos convencionales, en particular ácidos de consumo y bases,
- 5 - principios activos como pantenol, ácido pantoténico, alantoína, ácidos pirrolidoncarboxílicos y sus sales así como bisabolol,
- vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, en particular las de los grupos A, B₃, B₅, B₆, C, E, F y H,
- extractos vegetales como los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, manzanilla, raíz de lampazo, cola de caballo, espino blanco, tilo, almendra, aloe vera, aguja de píceas, castaño de Indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, uva, salvia, romero, abedul, malva, 10 cardamina, serpol, milenrama, tomillo, melisa, ononis, fáfara, malvavisco, meristemo, ginseng y jengibre,
- colessterina,
- agentes de consistencia como sucroéster, éster de poliol o éter de polialquilo,
- grasas y ceras como espermaceti, cera de abejas, cera de lignito y parafinas, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos,
- 15 -alcanolamidas de ácidos grasos,
- formadores de complejos como EDTA, NTA, ácido β-alanindiacético y ácidos fosfónicos,
- agentes de hinchamiento y penetración como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, hidrogenocarbonatos, guanidina, urea así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- opacificantes como látex, copolímeros de estireno/PVP y estireno/acrilamida
- 20 - brillos de perla como mono- y diestearato de etilenglicol así como diestearato de PEG-3,
- pigmentos,
- estabilizadores para peróxido de hidrógeno y otros oxidantes,
- propelentes como mezclas de propano-butano, N₂O, dimetiléter, CO₂ y aire,
- antioxidantes,
- 25 Respecto a otros componentes opcionales así como las cantidades a emplear de estos componentes se remite a manuales especializados conocidos por el especialista, p.ej. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.

30 Los medios para colorear fibras con queratina según la invención pueden contener los componentes en un vehículo adecuado acuoso, alcohólico o acuoalcohólico. Para el objetivo de la coloración del cabello, tales vehículos son por ejemplo cremas, emulsiones, geles o también disoluciones espumantes con tensioactivos, como por ejemplo champú, aerosoles de espuma u otras preparaciones adecuadas para la aplicación sobre el cabello. Sin embargo, también es posible preparar una formulación en forma de polvo o también en forma de comprimidos que sea preferible para el medio de coloración y/o aclarado.

35 Se entiende por disoluciones acuoalcohólicas por ejemplo disoluciones acuosas que contienen de 3 hasta 70 % en peso de un alcohol C₁-C₄, en particular etanol o isopropanol. Este tipo de disoluciones acuoalcohólicas también pueden contener otros disolventes orgánicos, como por ejemplo metoxibutanol, alcohol bencílico, etilglicol o 1,2-propilenglicol. En este caso se prefieren todos los disolventes orgánicos solubles en agua.

40 Los medios preferidos se caracterizan porque contienen adicionalmente un disolvente no acuoso, donde los medios especialmente preferidos contienen el disolvente en una concentración de 0,1-30 por ciento en peso, preferentemente en una concentración de 1-20 por ciento en peso, muy preferentemente en una concentración de 2-10 por ciento en peso respecto al medio.

En otros medios preferidos, el disolvente se selecciona entre etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, propilenglicol, n-butilenglicol, glicerina, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmono-n-butiléter, fenoxietanol y alcohol bencílico así como sus mezclas.

5 El valor de pH de los medios según la invención puede ajustarse a través de componentes adecuados como agentes de acidificación o agentes de alcalinización en otro ámbito.

Se puede efectuar una coloración oxidativa de las fibras con queratina en presencia de precursores de colorantes de oxidación fundamentalmente con oxígeno del aire. Sin embargo, preferentemente se utiliza un oxidante químico. Como oxidantes pueden utilizarse persulfatos, cloritos y en particular peróxido de hidrógeno o sus productos de adición, como se han descrito anteriormente.

10 Además, los medios pueden contener iones metálicos o complejos de iones metálicos, por ejemplo iones de Cu, Fe, Mn o Ru o complejos de estos iones. Es ventajosa además la presencia de formadores de complejos cuando se añaden estos iones metálicos. En este caso, los formadores de complejos pueden seleccionarse entre ácidos policarboxílicos, ácidos difosfónicos geminales, ácidos aminofosfónicos, ácidos fosfonopolicarboxílicos, ciclodextrinas, ácidos aminodicarboxílicos, poliacetales o fosfonatos.

15 Preferentemente los medios se formulan con poca agua o sin agua. Los medios preferidos se caracterizan porque contienen menos de 5 % en peso, preferentemente menos de 2 % en peso, de forma especialmente preferida menos de 1 % en peso y en particular menos de 0,5 % en peso de agua. El contenido de agua de los medios puede determinarse por ejemplo mediante una valoración de Karl Fischer.

20 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 y ejemplos preferibles descritos a continuación 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. Los porcentajes en peso de los componentes individuales de las preparaciones de los ejemplos quedan explícitamente dentro de la revelación de la descripción y, por lo tanto, pueden establecerse
25 como características.

Otras características y ventajas importantes de la invención se deducen a partir de las reivindicaciones secundarias y a partir de los ejemplos.

30 Es evidente que las características mencionadas anteriormente y las que todavía deben explicarse a continuación no solo pueden utilizarse en la combinación indicada en cada caso sino también en otras combinaciones o en exclusiva sin salir del alcance de la presente invención.

En los ejemplos se presentan formas de realización preferidas de la invención y se explican con más detalle en la descripción posterior sin limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: 1,2-O-(R,S)-(benciliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ic)

35 En un matraz de varias bocas se introducen 22,7 g (166 mmol) de cloruro de zinc y 171 ml (1,7 mol) de benzaldehído. Ahora se añaden 20,0 g (114 mmol) de glucuronolactona (MP Biomedicals, LLC) y se agita 3 días. La mezcla de reacción se mezcla con metil-terc-butiléter (MtB-éter) y se extrae con agua. La fase orgánica separada se seca con sulfato sódico, se filtra y se elimina el disolvente al vacío. El residuo se purifica cromatográficamente y a continuación se recrystaliza en acetato de etilo/heptano y etanol. Se obtiene una mezcla de (R)/(S) en relación 68/10.

40 EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 264,2 ([M+]⁺ 40)

¹H-RMN (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 4,7 (m, 1H), 5,0 (d, 1H, J=3,7 Hz), 5,03 (d, 1H, J=3,05 Hz), 6,12 (s, 1H), 6,16 (d, 1H, J=3,7 Hz), 6,23 (d, 1OH, J=7 Hz), 7,43-4,47 (m, 5H).

Ejemplo 2: 1-O-bencil--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Id)

45 1,5 g (8,5 mmol) de glucuronolactona se disuelven en 35,0 ml (340 mmol) de alcohol bencílico y 630 μl (0,3 mmol) de ácido clorhídrico (p = 37 %) y se agita a 80 °C durante 16 h. La mezcla de reacción enfriada se neutraliza con un intercambiador de iones básico (Dowex 1-X8) y se cromatografía con heptano/acetato de etilo 2:1.

EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 266,25 ([M+]⁺ 2)

¹H-RMN (DMSO-₆, 400 MHz): δ = 4,0 (dd, 1H), 4,15 (s, 1H), 4,32 (d, 1OH), 4,49 (d, 1H), 4,77 (m, 2H), 4,87 (dd, 1H), 5,05 (s, 1H), 7,24-7,30 (m, 5H), 12,8 (sa, 1OH).

Ejemplo 3: 1,2-O-(R,S)-(4-metoxibenciliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ie)

5 1,2 g (6,8 mmol) de glucuronolactona, 12,3 ml (102 mmol) de 4-metoxibenzaldehído y 1,4 g (10,2 mmol) de cloruro de zinc se mezclan y se agitan a TA 4 semanas. Entonces la mezcla de reacción se diluye con MtB-éter y el sólido de la suspensión se separa por aspiración. Se añade agua a las aguas madres y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con MtB-éter, las fases orgánicas reunidas se lavan con agua, se seca con sulfato de sodio, se filtra y se elimina el disolvente al vacío. El residuo se cromatografía con heptano/acetato de etilo 1:2. Se obtiene una mezcla de (R)/(S) en relación 27/10.

10 EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 294,3 ([M+] 27)

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3,86 (s, 3H), 4,58 (d, 1H, J=4,5 Hz), 4,99-5,04 (m, 1H, 1H, 1H), 6,05 (s, 1H), 6,19 (d, 1H, J=3,6 Hz), 6,97, 7,42 (2d, 2x2H, J=8,5H), 7,31 (s, 1OH).

Ejemplo 4: 5-hidroxi-1,2-O-isopropiliden--D-glucofuranurono-6,3-lactona (If)

15 5,0 g (23,1 mmol) de glucuronolactonacetónido (compuesto (Ia), comercial) y 20,1 g (231 mmol) de óxido de manganeso (IV) se suspenden en 80,0 ml de acetona y se agitan 24 h a TA. La mezcla de reacción se filtra mediante un filtro de presión (0,45 μm), se lava con acetona y se elimina al vacío por destilación el exceso de acetona. El sólido obtenido se purifica mediante una cristalización en agua.

EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 213,8 ([M-H₂O] 1)

20 ¹H-RMN (DMSO-₆, 400 MHz): δ = 4,39 (d, 1H, J=2,9 Hz), 4,82 (d, 1H, J=3,7 Hz), 4,85 (d, 1H, J=2,9 Hz), 4,95 (d, 1H, J=3,7 Hz), 7,29 (s, 1OH), 7,46 (s, OH).

Ejemplo 5: 1,2-O-(R,S)-(4-hidroxi-3-metoxibenciliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ig)

25 Se introducen 15,4 g (102 mmol) de vainillina y se funde a 82 °C. A esta temperatura se añaden ahora 1,2 g (6,8 mmol) de glucuronolactona y 1,4 g (10,0 mmol) de cloruro de zinc y se agita 16 h. El fluido negro obtenido tras el enfriamiento se disuelve en acetato de etilo y THF y se añade agua. Ahora se vuelve a destilar al vacío el THF y a continuación se separan las fases. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo, las fases orgánicas reunidas se lavan con agua, se secan con sulfato de sodio, se filtra y se elimina el disolvente al vacío. La purificación se realiza mediante cromatografía con heptano/acetato de etilo 1:2.

EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 310,3 ([M+] 11)

30 ¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3,79 (s, 3H), 3,96 (dd, 1H), 4,19 (dd, 1H), 4,56 (dd, 1H), 4,65 (d, 1H), 4,94 (d, 1H), 5,49 (s, 1H), 6,78 (dd, 1H), 7,01 (dd, 1H), 7,15 (dd, 1H).

Ejemplo 6: 1-O-tetradecil--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ih)

35 A una suspensión de 1,0 g (5,7 mmol) de glucuronolactona en 9,2 ml de tetrahidrofurano se añaden 2,4 g (11,4 mmol) de 1-tetradecanol y 2,1 ml (17,0 mmol) de complejo de trifluoruro de boro-dietiléter. La mezcla de reacción se agita a reflujo 3 h y entonces se concentra al vacío. El residuo se purifica cromatográficamente con heptano/acetato de etilo.

EM (IE): m/z (intensidad relativa, %) = 372,5 ([M+] 3)

¹H-RMN (DMSO-₆, 500 MHz): δ = 0,86 (t, 3H), 1,26 (m, 20H), 1,40 (t, 2H), 3,22 (m, 1H), 3,70 (m, 1H), 4,07 (d, 1H), 4,45 (t, 1H), 4,73 (d, 1H), 4,78 (t, 1H), 4,93 (s, 1H), 5,68 (d, 1H), 5,79 (d, 1H).

Ejemplo 7: 1,2-O-(R,S)-(-metilbenciliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ii)

40 De forma análoga a la síntesis del compuesto (Ic) se introducen en un matraz 20,5 g (150 mmol) de cloruro de zinc y 19,2 g (160 mmol) de acetofenona en 150 ml de THF. Ahora se añaden 17,5 g (100 mmol) de glucuronolactona y se agita 4 días a 60 °C. Se obtiene el compuesto (Ii).

Ejemplo 8: 1,2-O-(R,S)-(-dibenciliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ij)

De forma análoga a la síntesis del compuesto (Ic) se introducen en un matraz 20,5 g (150 mmol) de cloruro de zinc y 29,1 g (160 mmol) de benzofenona en 150 ml de THF. Ahora se añaden 17,5 g (100 mmol) de glucuronolactona y se agita 4 días a 60 °C. Se obtiene el compuesto (Ij).

Ejemplo 9: 1,2-O-(R,S)-(4-hidroxi-3-metoxicinamiliden)--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Ik)

- 5 De forma análoga a la síntesis del compuesto (Id) se introducen en un matraz 5,7 g (41 mmol) de cloruro de zinc y 6,23 g (35 mmol) de 4-hidroxi-3-metoxi-cinamaldehído en 150 ml de THF. Ahora se añaden 5,0 g (28,5 mmol) de glucuronolactona y se agita 2 días. Se obtiene el compuesto (Ik).

Ejemplo 10: 1-O-cinamil--D-glucofuranurono-6,3-lactona (Im)

- 10 De forma análoga a la síntesis del compuesto (Id) se disuelven 1,0 g (5,7 mmol) de glucuronolactona en 9,2 ml de tetrahidrofurano con 1,52 g (11,4 mmol) de alcohol de cinamilo y 630 µl (0,3 mmol) de ácido clorhídrico (p = 37 %) y se agita a 80 °C durante 16 h. Se obtiene el compuesto (Im).

Ejemplos de uso:

Ejemplo A: Liquid Skin Model

- 15 En un matraz aforado de 100 ml se pesa 1 mmol del derivado de glucuronolactona correspondiente y 1 mmol (146 mg) de L-lisina. A continuación se llena con una mezcla de 6 ml de agua tamponada con fosfato (pH = 7) y 94 ml de etilenglicol. Bajo agitación enérgica se vigila la reacción y se determinan los valores $L^*a^*b^*$ tras 24 horas.

Resultados tras 24 horas:

Compuestos	L*	a*	b*
Compuesto Ia	82,6	29,4	103,7
Compuesto Ib	81,1	30,8	103,8
Compuesto Ic	68,0	55,2	109,6
Compuesto Ie	76,4	39,1	106,7
Compuesto Ig	80,9	32,0	100,0
Glucuronolactona	96,1	4,3	45,9
DHA	46,7	27,2	69,4
Eritrulosa	92,6	4,8	35,8

- 20 Tras 24 horas los compuestos (Ia), (Ib), (Ic), (Ie) y (Ig) muestran valores L más bajos que la eritrulosa. Esto significa que estos compuestos producen un color más oscuro en el sistema de ensayo seleccionado en comparación con la eritrulosa. Los valores a de los compuestos según la invención son más altos que los valores a de la DHA o la eritrulosa. Los compuestos según la fórmula I son capaces, por lo tanto, de producir un tono de color que está más desviado hacia el rojo.

25 Ejemplo B: Ensayo de coloración

Se pesa en cada caso 1 mmol de DHA y de los derivados de glucuronolactona en un Erlenmeyer con esmerilado de 100 ml.

(1) DHA: 90 mg

(2) Glucuronolactona: 176 mg

(3) Compuesto (Ia): 216 mg

(4) Compuesto (Ic): 264 mg

5 En cada matraz de Erlenmeyer se introducen ahora bolitas de lana merina del tamaño de una uva y un agitador magnético.

Entonces se prepara una mezcla de tampón (ph7) al 6 % en volumen y etilenglicol al 94 % en volumen, se añaden 100 ml de esta mezcla a cada Erlenmeyer y se agita 24 h a TA.

Tras 24 h se lavan las bolitas de lana primero con agua y después con una disolución caliente de detergente en polvo y otra vez con agua y se secan.

10 Las muestras de lana que se han tratado con DHA o glucuronolactona no muestran ninguna coloración en comparación con las muestras no tratadas.

Las muestras de lana que se han tratado con el compuesto (Ia) o el compuesto (Ic) muestran una coloración amarilla.

15 Estos resultados de coloración también pueden aplicarse al cabello, puesto que la lana merina está compuesta, así como el cabello, de proteínas (queratinas) y la capa más externa es en cada caso la cutícula.

Ejemplo C: Estabilidad/Olor

20 Para comparar el olor y la estabilidad de la glucuronolactona, el glucuronolactonacetónido de fórmula (Ia), la DHA y una combinación en una formulación se elaboran 5 formulaciones: una sin principio activo como placebo, una con 5 % de glucuronolactona, una con 5 % de compuesto (Ia), una con 5 % de DHA y una con 5 % de DHA + 1 % de compuesto (Ia) (en la receta denominada con "principio activo").

Se utilizan las siguientes recetas:

Formulación de ensayo:

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Miglyol 812 N	(1)	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	15
Finsolv TN	(2)	CETIOL AB	2,5
Pionier COLD	(3)	BASE DE CREMA PARA LA PIEL O/W	2,5
B			
1,2-Propanodiol	(4)	PROPYLEN GLYCOL	4
Agua desmineralizada		AQUA	40
C			
Pionier NP-37G	(3)	AGENTE ESPESANTE	0,5
Agua desmineralizada			20

D

Principio activo (4)/(5) Ver arriba

Agua desmineralizada AQUA Hasta 100

Proveedores:

(1) Sasol Germany GmbH, (2) Cognis GmbH, (3) Hansen&Rosenthal KG, (4) Merck KGaA/Rona®, (5) Alfa Aesar

Elaboración de las formulaciones:

5 Calentar la fase A, calentar la fase B, preparar la fase C en un agitador magnético (primero introducir el agua, y luego el espesante), entonces homogeneizar la fase C con la fase B con el Ultra-Turrax y añadir lentamente la fase A. A continuación se añade la fase D y también se homogeneiza bien.

Para la 5ª crema (con DHA y glucuronolactonacetónido) la proporción de agua se ajusta correspondientemente.

Resultado:

10 En las formulaciones que se han almacenado durante 8 semanas a 40 °C, el color cambia con el tiempo (excepto en el placebo). Las formulaciones que contienen DHA y la mezcla de DHA con el compuesto la desarrollan el típico olor a DHA, pero en la mezcla de DHA con el compuesto la es claramente más débil que con DHA sola. Este olor más débil está en correlación con un color más claro de la formulación (en comparación con el color de la formulación que contiene DHA sola). Las formulaciones que contienen glucuronolactona sola y el compuesto la tienen un color parecido a las formulaciones que contienen la mezcla DHA con compuesto la, pero no producen
15 olor.

Ejemplo D: estudio ex-vivo

A partir del tejido del abdomen de una mujer europea de 50 años se preparan 24 explantes histológicos con un diámetro medio de 10 mm. Los trozos de tejido se conservan en medio BEM (BIO-EC's Explants Medium) a 37 °C en una atmósfera húmeda que contiene un 5 % de CO₂.

20 Se dosifica el tejido en 8 cargas de 3 explantes cada una:

Un control negativo (muestra no tratada, solo tratada con el vehículo migliol/etanol (8/2)) → T

Un control positivo (dihidroxiacetona al 1 %) → R1

Un control positivo (eritrolosa al 4 %) → R2

Glucuronolactona (1 %) → P1

25 Compuesto de fórmula (Ia) (1 %) → P2-1

Compuesto de fórmula (Ia) (4 %) → P2-2

Se aplican 30 µl de las disoluciones de la sustancia en 5 días seguidos uno después del otro con el uso de un papel de filtro redondo y se dejan actuar 2 h. En los días 0, 5 y 8 se preparan cortes de tejido de 5 µm a partir de los explantes. Los cortes se analizan morfológicamente y se miden colorimétricamente.

30 Las mediciones de color se realizan con un colorímetro de la empresa Minolta CR-300 y se leen los valores L, a y b correspondientemente en el aparato.

Principio de la medición colorimétrica:

Se ajustan los siguientes parámetros:

ES 2 581 505 T3

El año 1931 se realizaron una serie de ensayos a través de la CIE (Comisión Internacional de L'Eclairage) en los que se definió el "observador estándar de 2 grados". Así, existe una superficie de color que se mira con un ángulo visual de 2 grados. Este ángulo visual se utiliza como estándar para la medición colorimétrica.

- Fuente de irradiación D65, correspondiente a la luz diurna

5 • Zona de medición: 3 mm

- Parámetros utilizados: L* a* b*

La muestra se coloca sobre la tabla de contacto con la epidermis hacia abajo. La irradiación se realiza desde la cara inferior a través de la zona indicada (3 mm).

Estudio de contraste:

10 En las determinaciones colorimétricas « L a b » el valor L determina el contraste de la piel. Si el valor L baja, la piel se muestra más oscura.

ITA se define como $\arctan\left[\frac{L-50}{b}\right]$. Si el valor ITA aumenta, la piel se muestra más clara.

Resultados:

	Día 5 (valor ITA)
(T)	+2 %
(R1)	-15 %
(R2)	-5 %
(P1)	-3 %
(P2-1)	-2 %
(P2-2)	-5 %

15 **Ejemplo de formulación 1: Crema de bronceado O/W**

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Tego Care 150	(1)	GLYCERYL STEARATE, STEARETH-25-CETETH-20, STEARYL ALCOHOL	8
Miglyol 812 N	(2)	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	3
Miristato de isopropilo	(3)	ISOPROPYL MYRISTATE	2
Paraffin liquid	(4)	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	12
Paraffin	(4)	PARAFFIN	2

ES 2 581 505 T3

4-Hidroxibenzoato de propilo	(4)	PROPYLPARABEN	0,15
Compuesto (Ic)			5
B			
1,2-Propanodiol	(4)	PROPYLENE GLYCOL	4
Sorbitol F liquid	(4)	SORBITOL	2
4-Hidroxibenzoato de metilo	(4)	METHYLPARABEN	0,05
Agua desmineralizada		AQUA	hasta 100
C			
Agua desmineralizada			11,8
D			
Parfum (q.s.)		PARFUM	0,50
Total			100,00

Procedimiento de elaboración:

Primero se calientan por separado las fases A y B a 75 °C. A continuación se añade lentamente la fase A a la fase B bajo agitación cuidadosa. Se homogeneiza a 65 °C durante un minuto. A continuación se enfría a 40 °C bajo agitación y se añade la fase C bajo agitación, se enfría a 35 °C y se añade la fase D, y se continúa enfriando.

5 Proveedores:

(1) Degussa-Goldschmidt AG (2) Sasol Germany GmbH (3) Cognis GmbH (4) Merck KGaA/Rona®

Ejemplo de formulación 2: Crema de bronceado O/W

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Tego Care 150	(1)	GLYCERYL STEARATE, STEARETH-25, CETETH-20, STEARYL ALCOHOL	8
Lanette O	(2)	CETEARYL ALCOHOL	1,5
Luvitol EHO	(3)	CETEARYL OCTANOATE	5
Miglyol 812 N	(4)	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	5
Paraffin liquid	(5)	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	3
AbilWax 2434	(1)	STEAROXY DIMETHICONE	1,6
Dow Corning 200 Fluid (350 cs)	(6)	DIMETHICONE	0,5

ES 2 581 505 T3

4-Hidroxibenzoato de propilo	(5)	PROPYLLPARABEN	0,05
B			
1,2-Propanodiol	(5)	PROPYLENE GLYCOL	3
4-Hidroxibenzoato de metilo	(5)	METHYLPARABEN	0,15
Agua desmineralizada		AQUA	hasta 100
C			
Dihydroxyacetone	(8)	DIHYDROXYACETONE	5
Probiol L 05018 (Empty liposomes)	(7)	AQUA, ALCOHOL DENAT, LECITHIN, GLYCERINE, DISODIUM PHOSPHATE	5
Agua desmineralizada		AQUA	10,00
Compuesto (Ia)	(9)		5
Total			100,00

Procedimiento de elaboración:

Primero se calientan las fases A y B a 80 °C. A continuación se añade lentamente la fase B a la fase A bajo agitación. Entonces se enfría y se añade la fase C a 40 °C.

Proveedores:

- 5 (1) Degussa-Goldschmidt AG, (2) Cognis GmbH, (3) BASF AG, (4) Sasol Germany GmbH, (5) Merck KGaA/Rona®, (6) Dow Corning(7) Kuhs GmbH & Co. KG, (8) Merck KGaA/Rona®, (9) Alfa Aesar

Ejemplo de formulación 3: Loción de bronceado O/W

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Montanov 68	(1)	CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL GLUCOSIDE	4
Span 60	(2)	SORBITAN STEARATE	1,5
Lanette O	(3)	CETEARYL ALCOHOL	1
Cosmacol ELI	(4)	C12-13 ALIKYL LACTATE	2
Arimol HD	(2)	ISOHEXADECANE	1
Paraffin highly liquid	(5)	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	3
Dow Corning 9050 Silicone Elastomer Blend	(6)	CYCLOMETHICONE, DIMETHICONE CROSSPOLYMER	2
RonaCare® Tocopherol Acetate	(5)	TOCOPHERYL ACETATE	0,5

ES 2 581 505 T3

4-Hidroxibenzoato de propilo	(5)	PROPYLPARABEN	0,05
B			
RonaCare® Ectoin	(5)	ECTOIN	0,5
Glycerol, anhydrous	(5)	GLYCERINE	2
Agua desmineralizada		AQUA	hasta 100
4-Hidroxibenzoato de metilo	(5)	METHYLPARABEN	0,15
C			
Rhodicare S	(7)	XANTHAN GUM	0,2
D			
Probiol L 05018 (Empty liposomes)	(8)	AQUA, ALCOHOL DENAT, LECITHIN, GLYCERINE, DISODIUM PHOSPHATE	5
Compuesto (Ic)			5
Agua desmineralizada		AQUA	10
E			
Fragrance Cucumber	(9)	PARFUM	0,2
Total			100,00

Procedimiento de elaboración:

Primero se mezclan por separado las fases A y B y se calientan a 75 °C. A continuación se añade la fase C a la fase B y se añaden bajo agitación a la fase A. Se homogeneiza. Entonces se enfría bajo agitación y se añaden las fases D y E a 40 °C.

5 Proveedores:

(1) Seppic (2) Uniqema (3) Cognis GmbH (4) Condea Chinica D.A.C.S.p.A. (5) Merck KGaA/Rona® (6) Dow Corning (7) Rhodia GmbH (8) Kuhs GmbH & Co. KG (9) Drom

Ejemplo de formulación 4: loción de bronceado W/O suave transparente

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Dow Corning 3225 C	(1)	CYCLOMETHICONE, DIMETHICONE COPOLYOL	23,6
4-Hidroxibenzoato de propilo	(2)	PROPYLPARABEN	0,05

ES 2 581 505 T3

B

Dihydroxyacetone	(3)	DIHYDROXYACETONE	3
Compuesto (Ia)	(4)		2
4-Hidroxibenzoato de metilo	(2)	METHYLPARABEN	0,15
1,2-Propanodiol	(2)	PROPYLENE GLYCOL	35,9
Agua desmineralizada		AQUA	hasta 100
Total			100,00

Procedimiento de elaboración:

Primero se disuelve la fase B y entonces se añade a la fase A. Se ajusta el valor de pH con sosa cáustica o ácido cítrico a un valor pH = 6,0.

Proveedores:

5 (1) Dow Corning (2) Merck KGaA/Rona® (3) Merck KGaA/Rona® (4) Alfa Aesar

Ejemplo de formulación 5: Crema de bronceado O/W con protección UV A/B

Componente / Nombre comercial	Proveedor	INCI	[% en peso]
A			
Eusolex® 2292	(1)	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	3
Eusolex® 4360	(1)	BENZOPHENONE-3	0,5
Tego Care 150	(2)	GLYCERYL STEARATE, STEARETH-25, CETETH-20, STEARYL ALCOHOL	8
Lanette O	(3)	CETEARYL ALCOHOL	1,5
Luvitol EHO	(4)	CETEARYL OCTANOATE	5
Miglyoll 812 N	(5)	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	5
Paraffin liquid	(1)	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	3
Abil-Wax 2434	(2)	STEAROXY DIMETHICONE	1,6
Dow Corning 200 Fluid (350 cs)	(6)	DIMETHICONE	0,5
4-Hidroxibenzoato de propilo	(1)	PROPYLPARABEN	0,05
B			
1,2-Propanodiol	(1)	PROPYLENE GLYCOL	3
Methyl-4-hydroxybenzoate	(1)	SODIUM METHYLPARABEN	0,17

ES 2 581 505 T3

Glycerol, anhydrous	(6)	GLYCERIN	2
Caramel 250	(7)	CAMEL	1
FD&C Yellow No6 W082	(8)	CI 15985	0,01
Agua desmineralizada		AQUA	hasta 100
4-Hidroxibenzoato de metilo	(6)	METHYLPARABEN	0,15
Compuesto la	(11)		5
C			
Sepigel 305	(1)	LAURETH-7, POLYACRYLAMIDE, C13- 14 ISOPARAFFIN	0,5
D			
Dihidroxiacetona	(10)	DIHYDROXYACETONE	5
Agua desmineralizada			10
E			
Fragrance Babylon	(9)	PARFUM	0,2
Total			100,00

Procedimiento de elaboración:

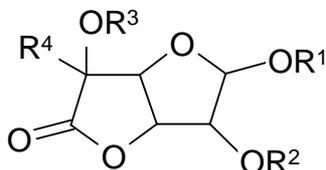
Primero se calientan por separado las fases A y B a 75 °C. A continuación se añade lentamente bajo agitación la fase A a la fase B. A 60 °C se añade la fase C a la A/B y se homogeneiza. A continuación se enfría hasta 40 °C y se añaden las fases D y E sucesivamente.

5 Proveedores:

(1) Seppic (2) Uniqema (3) Cognis GmbH (4) Condea Chimica D.A.C.S.p.A. (5) Dow Corning (6) Merck KGaA/Rona® (7) D. D. Williamson (8) Les Colorants Wackherr SA (9) Drom (10) Merck KGaA/Rona® (11) Alfa Aesar

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

5

donde R^1 y R^2 cada uno independientemente entre sí representan

arilo,

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

10 un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

donde R^1 o R^2 puede representar H,

donde R^1 y R^2 juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

a) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

15 b) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

c) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

20 donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(alquilo)_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

R^3 representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R^4 representa H u OR^3 ,

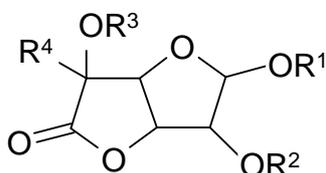
donde

25 arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(alquilo)_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como sustancia de autobronceado.

2. Uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

5 donde R¹ y R² cada uno independientemente entre sí representan arilo,

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

10 donde R¹ o R² puede representar H,

donde R¹ y R² juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

a) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

b) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

15 c) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

20 R³ representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R⁴ representa H u OR³,

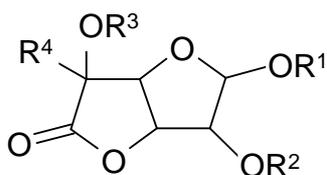
donde

arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

25 alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como potenciador del bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla de sustancias de autobronceado que contiene dihidroxiacetona.

3. Uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

,

donde R¹ y R² cada uno independientemente entre sí representan

arilo,

5 un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alquenilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

donde o R¹ o R² puede representar H,

10 donde R¹ y R² juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

a) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

b) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

c) con al menos un grupo alquenilo de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

15 donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alquenilo de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

R³ representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R⁴ representa H u OR³,

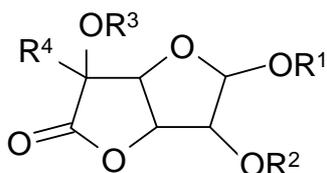
20 donde

arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

25 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones para la modulación del tono de color que se consigue en el bronceado con dihidroxiacetona o mediante la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona.

4. Uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

,

donde R¹ y R² cada uno independientemente entre sí representan

arilo,

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

5 donde R^1 o R^2 puede representar H,

donde R^1 y R^2 juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

a) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

b) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

10 c) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(\text{alquilo})_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

15 R^3 representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R^4 representa H u OR^3 ,

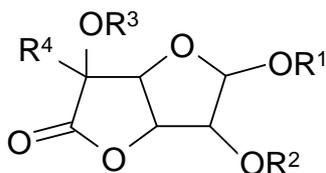
donde

arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH_2 , NH-alquilo, $N(\text{alquilo})_2$, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

20 alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones como medio de reducción del contraste.

5. Uso de al menos un compuesto de fórmula I



I

25 donde R^1 y R^2 cada uno independientemente entre sí representan

arilo,

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con arilo o

un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, que puede estar sustituido con arilo,

30 donde R^1 o R^2 puede representar H,

donde R^1 y R^2 juntos también pueden formar un anillo de cinco miembros no sustituido o sustituido, el cual puede estar sustituido

g) con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y/o

h) con al menos un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C y/o

i) con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 30 átomos de C que contiene uno o varios enlaces dobles,

5 donde el grupo alquilo de 1 a 30 átomos de C y/o el grupo alqueno de 1 a 30 átomos de C puede estar sustituido con arilo y/o el grupo arilo de 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo,

R³ representa H o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C y

R⁴ representa H u OR³,

donde

10 arilo representa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de C que, dado el caso, puede estar sustituido con alquilo, OH, Oalquilo, NH₂, NH-alquilo, N(alquilo)₂, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo o C(O)-Oalquilo, y

alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones para la coloración de fibras con queratina.

15 **6.** Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5 caracterizado porque en el compuesto de fórmula I el sustituyente R⁴ representa H.

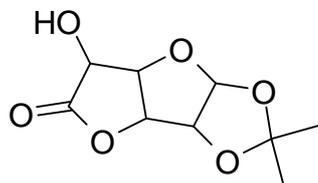
7. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 6 caracterizado porque en el compuesto de fórmula I el sustituyente R³ representa H.

20 **8.** Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 7 caracterizado porque en el compuesto de fórmula I los sustituyentes R¹ y R² juntos forman un anillo de cinco miembros que puede estar sustituido con al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C

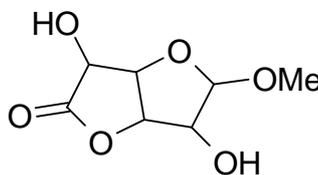
y/o puede estar sustituido con al menos un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de C, que contiene uno o varios enlaces dobles, el cual puede estar sustituido con al menos un grupo fenilo, pudiendo estar sustituido el grupo fenilo con alquilo, OH, Oalquilo, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo

25 y/o puede estar sustituido con un grupo fenilo, pudiendo estar sustituido el grupo fenilo con alquilo, OH, Oalquilo, C(O)alquilo, O-C(O)alquilo y/o C(O)-Oalquilo.

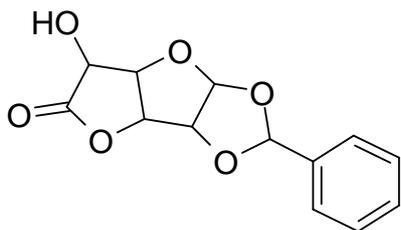
9. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 5 caracterizado porque el compuesto de fórmula I se selecciona entre los compuestos (Ia) hasta (Im)



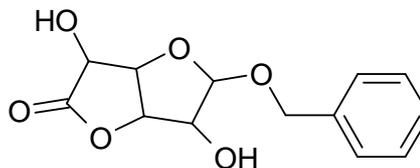
(Ia),



(Ib),

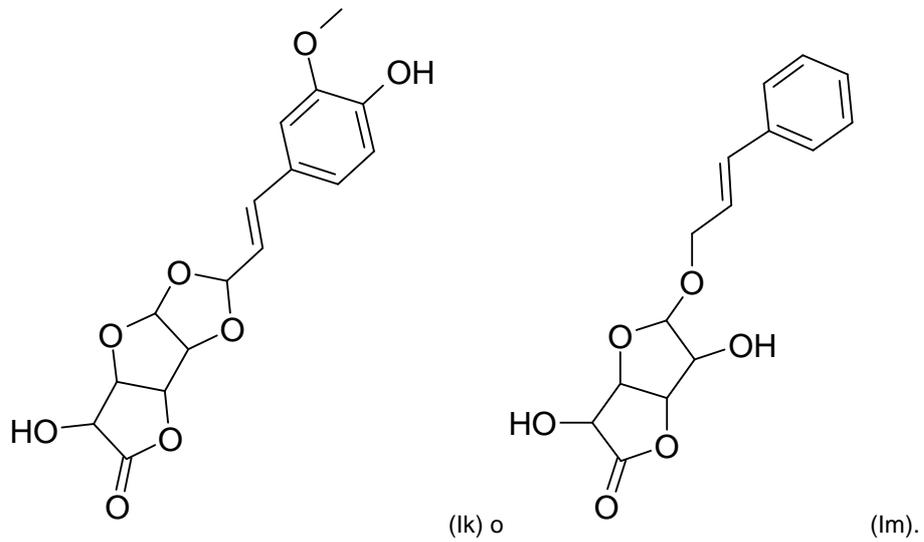
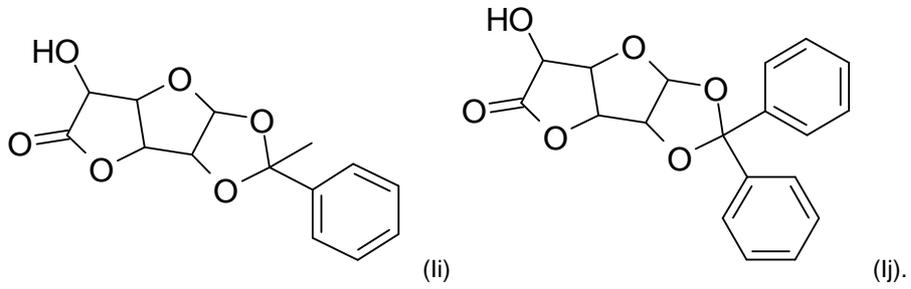
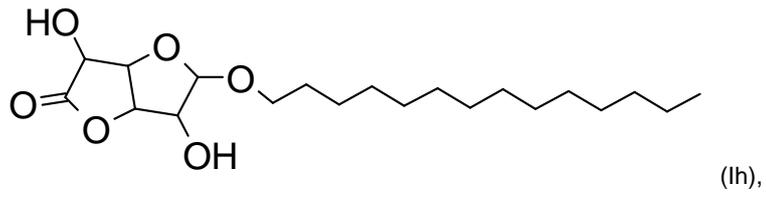
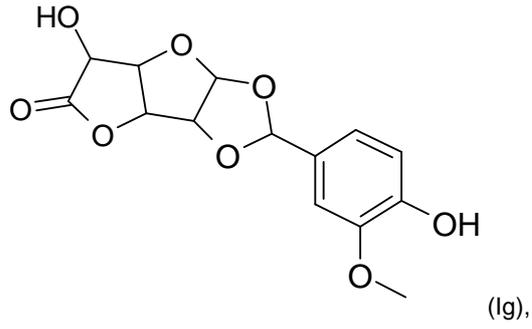
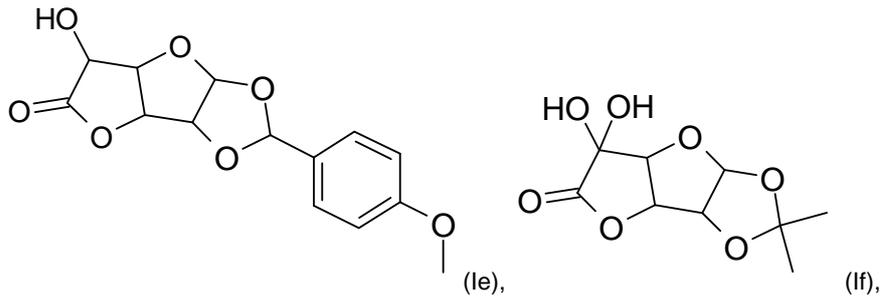


(Ic),

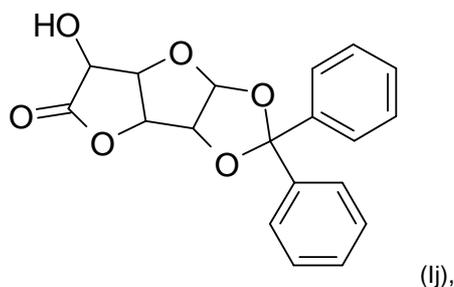
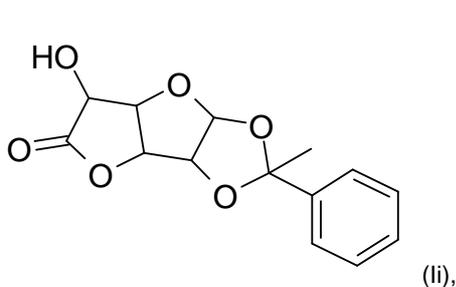
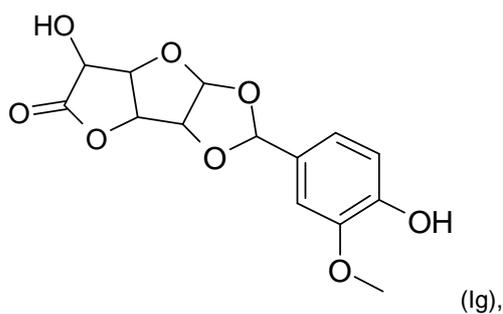


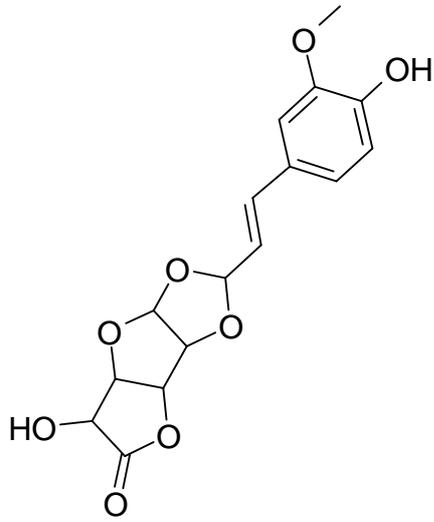
(Id),

30

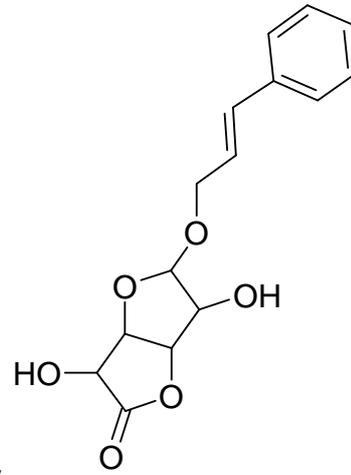


10. Preparación que contiene dihidroxiacetona y al menos un compuesto según la fórmula I de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 1 a la 9 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones.
- 5 11. Preparación de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizada porque el compuesto mínimo de fórmula I se encuentra en una cantidad de 0,01 hasta 20 % en peso respecto a la cantidad total de la preparación.
12. Preparación de acuerdo con la reivindicación 10 o 11 caracterizada porque *contiene un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas.*
- 10 13. Procedimiento para la elaboración de una preparación de acuerdo con la reivindicación 12 caracterizado porque el compuesto mínimo según la fórmula I se mezcla al menos con un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas y, dado el caso, coadyuvantes y/o cargas o sustancias de autobronceado y se añade dihidroxiacetona.
14. Medio para la coloración de fibras con queratina caracterizado porque contiene al menos un compuesto de fórmula I de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones de la 5 a la 9 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluidas sus mezclas en todas las proporciones.
- 15 15. Medio de acuerdo con la reivindicación 14 caracterizado porque contiene un colorante directo adicional o al menos un precursor de colorante de oxidación.
16. Compuestos de fórmulas





(Ik) y



(Im).