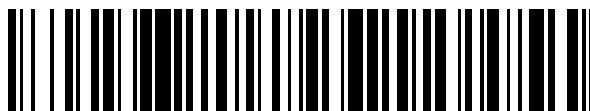


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 456**

51 Int. Cl.:

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 8/58 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2010 PCT/FR2010/051730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11023886**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2010 E 10762993 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2470158**

54 Título: **Composición que contiene al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila y una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos**

30 Prioridad:

28.08.2009 FR 0955882

28.08.2009 FR 0955883

04.09.2009 US 272261 P

04.09.2009 US 272260 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2017

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

14, rue Royale

75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

RICHARD, HERVÉ;

L'ALLORET, FLORENCE;

CANDAU, DIDIER y

FIANDINO CÉCILE

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 608 456 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición que contiene al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila y una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos

[0001] La presente invención se refiere a una composición que comprende en un soporte cosméticamente aceptable al menos un sistema de filtración de UV, caracterizada por el hecho de que comprende:

(i) al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila en un contenido que varía de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición;

(ii) al menos una s-triazina siliciada de la fórmula (III) sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos.

[0002] Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceado de la epidermis humana, y que los rayos de longitudes de onda de forma más particular comprendidas entre 280 y 320 nm, conocidos con el nombre UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar el desarrollo del bronceado natural. Por estas razones así como por razones estéticas, existe una demanda constante de medios de control de este bronceado natural con el fin de controlar de este modo el color de la piel; conviene por lo tanto filtrar esta radiación UV-B.

[0003] Se sabe igualmente que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, pueden inducir una alteración de la misma, particularmente en el caso de una piel sensible o de una piel continuamente expuesta a la radiación solar. Los rayos UV-A provocan en particular una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de líneas de expresión que llevan a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen la activación de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en ciertos sujetos y pueden también ser el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel por ejemplo, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Es por lo tanto deseable filtrar también la radiación UV-A.

[0004] Con el objetivo de asegurar una protección de la piel y de las materias queratínicas contra la radiación UV, se utilizan habitualmente composiciones de protección solar que incluyen filtros orgánicos, activos en UV-A y activos en UV-B.

[0005] Se sabe que los derivados de benzofenona lipófilos se conocen por ser filtros fotoestables que absorben las radiaciones UVA y ciertos de ellos como las 2-hidroxibenzofenonas aminosustituidas como el 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo, vendido con el nombre de Uvinul A + por la empresa BASF tienen una eficacia elevada.

[0006] Los filtros UV-B particularmente interesantes y ampliamente utilizados hoy en día son los filtros del tipo 1,3,5-triacina no siliciados lipófilos. Se describen en las solicitudes de patentes EP-A-0517104, EP-A-0570838, EP-A-796851 y EP-A-0775698. Se conoce en particular el derivado 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxi-carbonil)anilino]-1,3,5-triacina vendido particularmente con el nombre comercial de "Uvinul T150" por la empresa BASF. Estos filtros lipófilos activos en UVB presentan la desventaja de ser sólidos a temperatura ambiente. Su uso en composiciones solares produce restricciones de formulación, con la necesidad de identificar solventes que permitan solubilizarlos correctamente.

[0007] Otros filtros UV-B interesantes y utilizados en las composiciones solares hoy en día son los β,β' -difenilacrilato de alquilo o α -ciano- β,β' -difenilacrilato de alquilo; citemos el α -ciano- β,β' -difenilacrilato de 2-etilhexilo, también llamado octocrileno. Está disponible comercialmente y se vende particularmente con el nombre de "UVINUL N 539" por la empresa BASF. Estos filtros presentan la ventaja de ser fácilmente expresables pero sus propiedades filtrantes son relativamente débiles, lo que se traduce en concentraciones de uso elevadas para obtener un nivel de filtración UV interesante.

[0008] Los derivados de cinamato tales como el 4-metoxicinamato de etilo-2-hexilo o el 4-metoxicinamato de isoamolo son buenos solventes de filtros UV difícilmente solubles en aceites y que presentan buenas propiedades de fotoprotección en UVB. Estos derivados de cinamato tienen el inconveniente de presentar una fotoestabilidad insuficiente y de perturbar la fotoestabilidad de los sistemas de filtración completos en los que son introducidos.

[0009] Se conoce en las solicitudes EP0841341 y la solicitud EP1891079 las s-triazinas siliciadas sustituidas por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos o alquilaminobenzamidas por sus propiedades absorbentes en UV-B. La solicitante durante sus investigaciones ha constatado que ciertos de estos compuestos de triazinas siliciadas sustituidas por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos particularmente aquellas cuya cadena alquilo incluye más de 10 átomos de carbono no permitieran obtener una eficacia suficiente en asociación con filtros UVA.

[0010] Por lo tanto, parece necesario disponer de un sistema que filtre de ampliamente la radiación UVA y UVB, fácil de poner en práctica en las composiciones solares sin los inconvenientes mencionados anteriormente para saber obtener

un sistema que filtre los rayos UVA y UVB que sea fotoestable, de índice de protección elevado y que tenga una buena solubilidad en las formulaciones solares.

[0011] Ahora, la solicitante acaba de descubrir, de manera sorprendente, que al asociar al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila con una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos de la fórmula (III) de los que daremos la definición más adelante, es posible obtener un sistema que filtra ampliamente la radiación UVA y UVB, fácil de poner en práctica en composiciones solares sin los inconvenientes mencionados anteriormente.

[0012] Este hallazgo es la base de la presente invención.

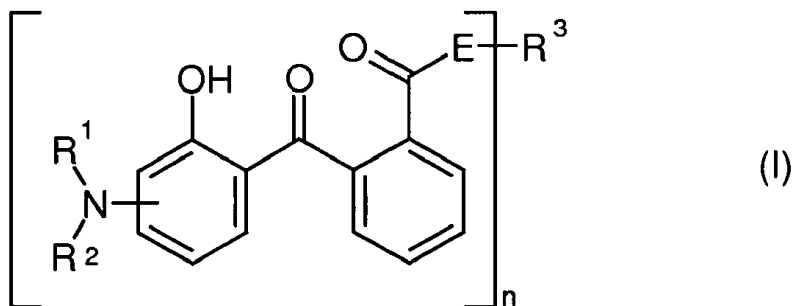
[0013] Así, conforme a uno de los objetos de la presente invención, se propone ahora una composición que comprende en un soporte cosméticamente aceptable al menos un sistemas de filtración de UV, caracterizada por el hecho de que comprende:

(ii) al menos un filtro de tipo hidroxibenzofenona lipófila en un contenido que varía de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición;

(iii) al menos una s-triazina siliciada de la fórmula (III) sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos.

[0014] De forma más particular la presente invención tiene como objeto una composición que comprende en un soporte cosméticamente aceptable al menos un sistemas de filtración de UV, caracterizada por el hecho de que comprende:

(i) al menos un filtro de tipo hidroxibenzofenona lipófila respondiendo a la fórmula (I) siguiente:



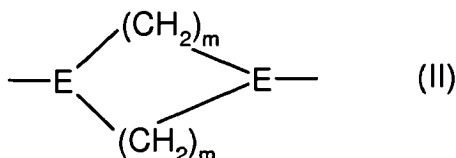
en la cual:

R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, designan un radical alquilo C_1-C_{20} , un alquenilo C_2-C_{20} , un cicloalquilo C_3-C_{10} , un cicloalquenilo C_3-C_{10} o forman con el átomo de nitrógeno con el cual están conectados un ciclo de 5 o 6 enlaces;

n es un número que va de 1 a 4 con

cuando $n = 1$, R^2 designa un radical alquilo o alquenilo C_1-C_{20} , un hidroxialquilo C_1-C_5 , un ciclohexilo C_6-C_{12} , un fenilo que puede ser sustituido por O, N o S, aminocarbonilo o alquilcarbonilo C_1-C_5 ;

cuando $n = 2$, R^3 designa un dirradical alquilo, un dirradical cicloalquilo, un dirradical alquenilo o un dirradical arilo o R^3 con E forman un dirradical de la fórmula (II):



con m un número que va de 1 a 3;

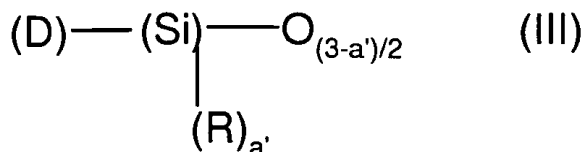
cuando $n = 3$, R^3 es un trirradical alquilo;

cuando $n = 4$, R^3 es un tetraradical alquilo;

E es $-O-$, o $-N(R^4)-$;

R^4 es hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_5 o hidroxialquilo C_1-C_5 ; el o los filtros lipófilos 2-hidroxibenzofenona están presentes en contenidos que varían de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición,

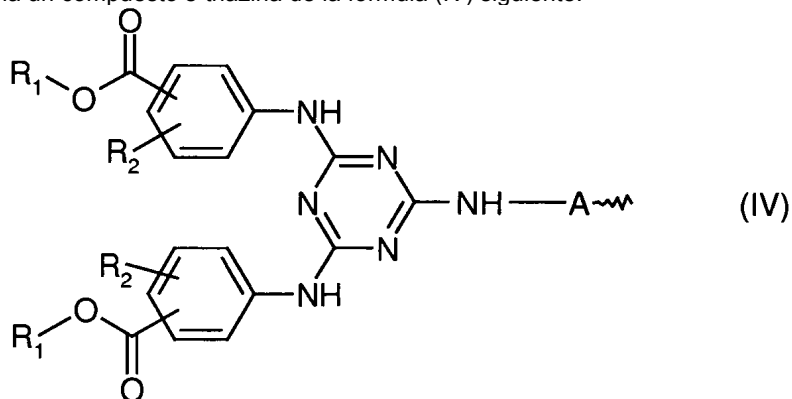
(ii) al menos una s-triazina siliciada de la fórmula general (III) siguiente o una de sus formas tautómeras:



en la cual

5

- R, idénticos o diferentes representan un radical alquilo C₁-C₂, un radical fenilo, un radical alcoxi C₁-C₂, un radical hidroxil o el grupo trimetilsililoxi;
- a' = 1 a 3;
- el grupo (D) designa un compuesto s-triazina de la fórmula (IV) siguiente:

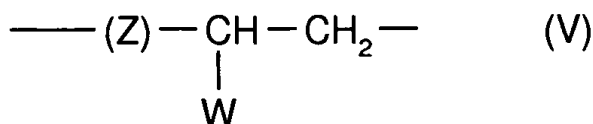


donde

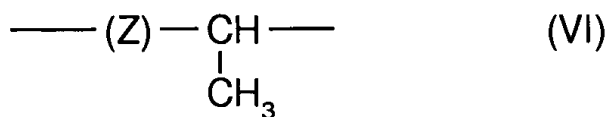
10

- R¹, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado y eventualmente insaturado y pudiendo contener un grupo cicloalquilo C₅-C₆,
- la agrupación (C=O)OR¹ puede estar en la posición orto, meta o para de la agrupación amino,
- R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical hidroxil, un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, un radical metoxi,
- A es un radical bivalente elegido de metileno o un grupo que responde a una de la fórmulas (V), (VI), (VII) o (VIII) siguientes:

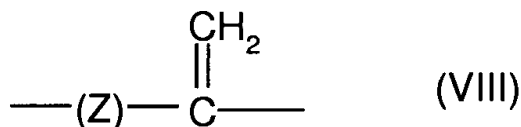
15



20



-(Z)-CH=CH- (VII)

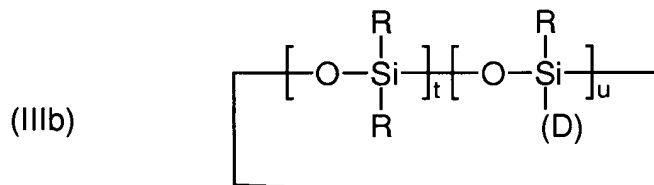
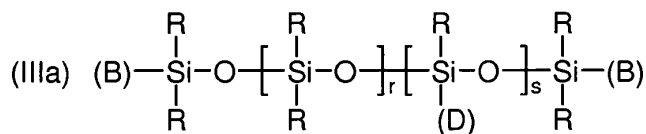


25

en las cuales:

- Z es un dirradical alquilenos C₁-C₃,
 - W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₃;
- además de las unidades de la fórmula -A-(Si)(R)_{a'}(O)_{(3-a')/2}, el organosiloxano puede contener las unidades de la fórmula: (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2} en las cuales:
- R tiene el mismo significado que en la fórmula (I), b = 1, 2 o 3, o al menos una s-triazina siliciada respondiendo a una de la fórmulas (IIIa) o (IIIb) siguientes:

30



en las cuales:

- (D) responde a la fórmula (IV) tal y como está definido anteriormente,
- R tiene la misma definición que en la fórmula (III) tal y como está definido anteriormente,
- (B), idénticos o diferentes son elegidos de los radicales R y el radical (D),
- r es un número entero entre 0 y 20 inclusive,
- s es un número entero que va de 0 a 5 y si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),
- u es un número entero que va de 1 a 5,
- t es un número entero que va de 0 a 5, entendiéndose que t + u es igual o superior a 3 así como sus formas tautómeras.

[0015] Otras características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán en la lectura de la descripción detallada siguiente.

[0016] Por "cosméticamente aceptable", se entiende compatible con la piel y/o sus faneras, que presenta un color, un olor y un tacto agradables y que no genera incomodidades inaceptables (hormigueos, tirantez, enrojecimientos), que puedan disuadir al consumidor de utilizar esta composición.

[0017] Por "compuesto lipófilo" se entiende cualquier compuesto cosmético o dermatológico que se pueda disolver completamente en estado molecular en una fase grasa líquida o solubilizar en forma coloidal (por ejemplo en forma micelar) en una fase grasa líquida.

[0018] La solicitante ha descubierto igualmente de manera sorprendente que el uso de un filtro activo en el UV-B de tipo s-triazina siliciada sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos de la fórmula (III) que se definirán más adelante en detalle en asociación con un filtro UVA de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila en presencia de derivado de dibenzoilmetano permitía obtener una buena fotoestabilización de los derivados del dibenzoilmetano frente a la radiación UV, asociada a una buena eficacia de protección en UVB para poder asegurar una protección completa y eficaz de la piel frente a las agresiones relacionadas con la exposición a la radiación UV constituye, hoy en día, un problema que no se ha resuelto aún de manera completamente satisfactoria

[0019] En efecto, los derivados del dibenzoilmetano, y particularmente el 4-ter-butil-4'-metoxidibenzoil metano son conocidos como filtros activos en los UV-A y se describen particularmente en las solicitudes de patente francesas FR-A-2326405 y FR-A-2440933, así como en la solicitud de patente europea EP-A-0114607. Desgraciadamente, resulta que los derivados del dibenzoilmetano son productos relativamente sensibles a la radiación ultravioleta (sobretudo UV-A), es decir que se degradan más o menos rápidamente bajo la acción de esta última. Así, esta falta substancial de estabilidad fotoquímica frente a la radiación ultravioleta a la que están destinados por naturaleza a ser sometidos, no permite garantizar una protección constante durante una exposición solar prolongada.

[0020] Varios medios de fotoestabilización de los derivados de dibenzoilmetano se conocen hoy en día. Así, se conoce en la solicitud de la patente EP0514491, que los derivados alquil β, β'-difencilacrilato o α-ciano-β,β'-difencilacrilato mejora de manera sustancial la fotoestabilidad de los derivados de dibenzoilmetano. Desgraciadamente si estos filtros poseen una buena eficacia frente a la mejora de la fotoestabilidad de los derivados de dibenzoilmetano, no presentan menos un pobre poder absorbente de UV-B.

[0021] También se conoce en la solicitud de la patente EP1280505, que la Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina sola, mejora la fotoestabilidad de los derivados de dibenzoilmetano. Desgraciadamente si este filtro posee un fuerte poder de absorción de UV-B, presenta sin embargo una eficacia limitada frente a la mejora de la fotoestabilidad de los derivados de dibenzoilmetano así una solubilidad limitada en los aceites.

[0022] Se ha propuesto igualmente en las solicitudes EP0843996 y EP0864313 mejorar la fotoestabilidad de un derivado de dibenzoilmetano por una 2-hidroxibenzofenona lipófila como la 2-Hidroxí-4-Metoxibenzofenona o benzofenona-3. Esta asociación no permite obtener una fotoestabilidad del dibenzoilmetano plenamente suficiente ni obtener una amplia cobertura del espectro UV.

5 [0023] También se conoce en las solicitudes de patente EP1323411 y US66899461 que describen las composiciones solares que contienen un derivado de 2-hidroxibenzofenona aminosustituida asociada a un derivado de dibenzoilmetano en una relación en peso del derivado de 2-hidroxibenzofenona aminosustituida sobre el derivado de dibenzoilmetano superior a 1. Desgraciadamente si esta asociación tiene una fotoestabilidad mejorada, está fuertemente limitada a la relación de los dos filtros y no permite obtener una amplia cobertura del espectro UV.

10 [0024] También se ha propuesto en la solicitud EP1891079 mejorar la fotoestabilidad de los derivados de dibenzoilmetano a través de s-triazinas siliciadas sustituidas por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos o alquilaminobenzamidas. La solicitante durante sus investigaciones ha constatado que ciertos de estos compuestos de triazinas siliciadas particularmente aquellos que tienen grupos alquilaminobenzoatos cuya cadena alquilo incluye más de 10 átomos de carbono no permiten obtener una eficacia suficiente.

15 [0025] Además, la solicitante acaba de descubrir, de manera sorprendente, qué el uso de un filtro activo en el UV-B de tipo s-triazina siliciada sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos de la fórmula (III) que se definirá más adelante en detalle en asociación con un filtro UVA de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila en presencia de derivado de dibenzoilmetano permitía resolver los problemas técnicos mencionados previamente.

20 [0026] Así, conforme a uno de los objetos de la presente invención, se propone una composición que comprende en un soporte cosméticamente aceptable al menos un sistema de filtración de UV, caracterizado por el hecho de que comprende:

- 25 (i) al menos un derivado del dibenzoilmetano;
 (ii) al menos un filtro UV de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila en un contenido que varía de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición; y
 (iii) al menos una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos de la fórmula (III).

30 [0027] Se refiere igualmente a un procedimiento de fotoestabilización frente de la radiación de al menos un filtro del tipo derivado del dibenzoilmetano por una composición que comprende al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila en un contenido que varía de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso de la composición y de al menos una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos agrupaciones aminobenzoatos o aminobenzamidas de la fórmula (III) definida más adelante.

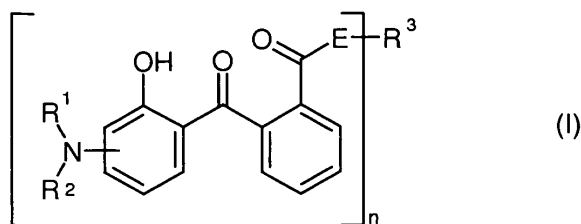
35 [0028] Por "cantidad eficaz", se entiende una cantidad suficiente para obtener una mejora notable y significativa de la fotoestabilidad del o de los derivados del dibenzoilmetano en la composición cosmética. Esta cantidad mínima en 2-hidroxi-benzofenona lipófila y s-triazina siliciada de la fórmula (III), que puede variar según la naturaleza del soporte retenido para la composición, se puede determinar sin ninguna dificultad mediante una prueba tradicional de medida de fotoestabilidad, como se da en ejemplos a continuación.

40 FILTROS 2-HIDROXIBENZOFENONA

[0029] Entre los filtros del tipo 2-hidroxibenzofenona, se pueden citar

- 45 - 2,4-Dihidroxibenzofenona con nombre INCI: Benzofenona-1 vendido bajo el nombre comercial "UVINUL 400" por BASF,
 - 2,2',4,4'-Tetrahidroxibenzofenona con nombre INCI: Benzofenona-2 vendido bajo el nombre comercial "UVINUL D50" por BASF
 - 2-Hidroxi-4-Metoxibenzofenona con nombre INCI: Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendido bajo el nombre comercial "UVINUL M40" por BASF,
 50 - 2,2'-Dihidroxi-4,4'-Dimetoxibenzofenona Benzofenona-6 vendido bajo el nombre comercial "Helisorb 11" por Norquay
 - 2,2'-Dihidroxi-4-Metoxibenzofenona con nombre INCI: Benzofenona-8 vendido bajo el nombre comercial "Spectra-Sorb UV-24" por American Cyanamid
 - 2-Hidroxi-4-Metoxi-4'-Metilbenzofenona con nombre INCI: Benzofenona-10,
 55 - Hidroxi-4-(Octiloxi)Benzofenona con nombre INCI: Benzofenona-12.

[0030] Según una forma particularmente preferida de la invención, se utilizará de forma más particular los compuestos 2-hidroxibenzofenona amino-sustituidos de la fórmula (I) siguiente:



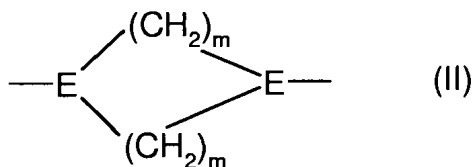
en la cual:

5 R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, designan un radical alquilo C_1-C_{20} , un alquenoilo C_2-C_{20} , un cicloalquilo C_3-C_{10} , un cicloalquenoilo C_3-C_{10} o forman con el átomo de nitrógeno con el que están enlazados un ciclo de 5 o 6 enlaces;

n es un número que va de 1 a 4;

cuando $n = 1$, R^3 designa un radical alquilo o alquenoilo C_1-C_{20} , un hidroxialquilo C_1-C_5 , un ciclohexilo C_6-C_{12} , un fenilo se puede sustituir por O, N o S, aminocarbonilo o alquilcarbonilo C_1-C_5 ;

10 cuando $n = 2$, R^3 designa un dirradical alquilo, un dirradical cicloalquilo, un dirradical alquenoilo o un dirradical arilo o R^3 con E forman un dirradical de la fórmula (II):



con m un número que va de 1 a 3;

cuando $n = 3$, R^3 es un trirradical alquilo;

cuando $n = 4$, R^3 es un tetraradical alquilo;

E es $-O-$, o $-N(R^4)-$;

20 R^4 es hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_5 o hidroxialquilo C_1-C_5 .

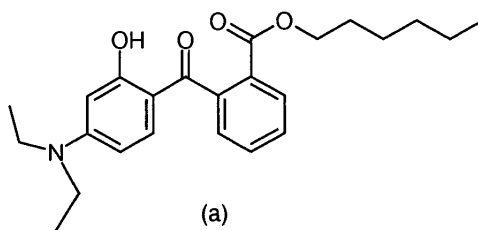
[0031] Como radicales alquilo C_1-C_{20} , se pueden citar por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo o n-eicosilo.

[0032] Como radicales cicloalquilos C_3-C_{10} , se pueden citar por ejemplo: ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 1-metilciclopropilo, 1-etilciclopropilo, 1-propilciclopropilo, 1-butilciclopropilo, 1-pentilciclopropilo, 1-metil-1-butilciclopropilo, 1,2-dimetilciclopropilo, 1-metil-2-etilciclopropilo, ciclooctilo, ciclonoñilo o ciclodecilo.

[0033] Como radicales cicloalcenilos C_3-C_{10} que tienen uno o varios enlaces dobles, se pueden citar: ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, 1,3-ciclohexadienilo, 1,4-ciclohexadienilo, cicloheptenilo, cicloheptatrienilo, ciclooctenilo, 1,5-ciclooctadienilo, ciclooctatetraenilo, ciclonoñenilo o ciclodecenilo.

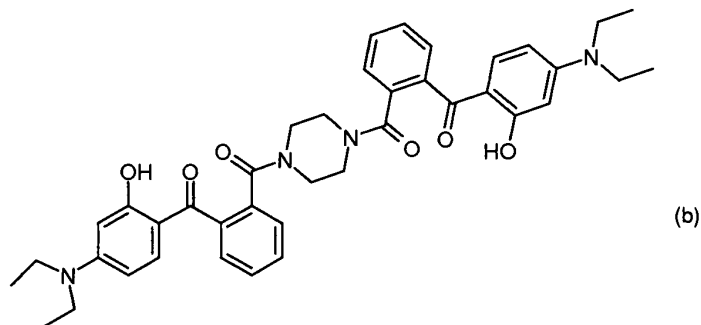
[0034] Como ejemplos de ciclo de 5 o 6 enlaces formado por los radicales R^1 y R^2 con el átomo de nitrógeno, se pueden citar en particular la pirrolidina o la piperidina.

40 [0035] Un compuesto de la fórmula (I) con $n = 1$ particularmente preferido es el 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo de la fórmula (a):



45 producto vendido bajo el nombre comercial "UVINUL A+" por la empresa BASF.

[0036] Un compuesto de la fórmula (1) con n = 2 particularmente preferido es el derivado (2-{4-[2-(4-dietilamino-2-hidroxi-benzoil)-benzoil]-piperazina-1-carbonil}-fenil)-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-metanona de la fórmula (b):



5

producto descrito en la solicitud de la patente WO 2007071584.

10

[0037] Los compuestos de la fórmula (I) tales como los definidos anteriormente se conocen en sí mismos y sus estructuras y sus síntesis se describen en las solicitudes de patente EP-A-1046391, EP1133980, DE10012408 y WO 2007071584.

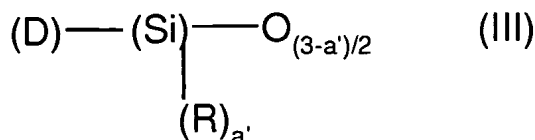
15

[0038] El o los filtros lipófilos 2-hidroxibenzofenona pueden estar presentes en las composiciones según la invención con contenidos que varían preferiblemente de 0,1 a 10% en peso y más preferiblemente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

FILTROS DE S-TRIAZINAS SILICIADAS

20

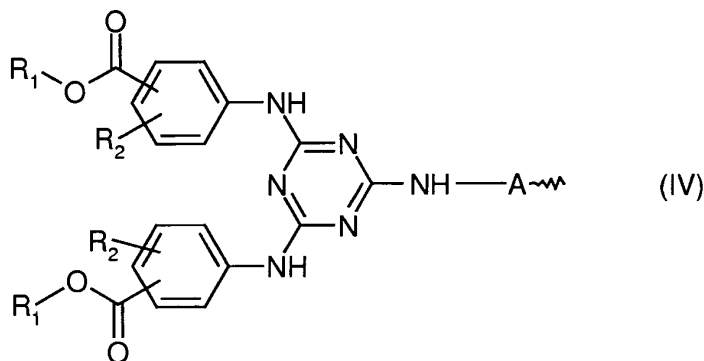
[0039] Los compuestos de s-triazinas siliciadas según la presente invención responden a la fórmula general (III) siguiente o una de sus formas tautómeras:



en la cual

25

- R, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₂, un radical fenilo, un radical alcoxi C₁-C₂, un radical hidroxilo o el grupo trimetilsililo;
- a' = 1 a 3;
- el grupo (D) designa un compuesto s-triazina de la fórmula (IV) siguiente:

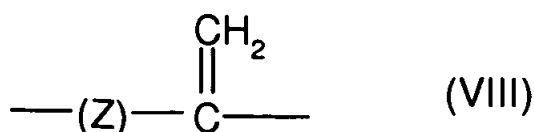
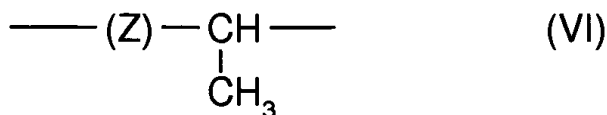
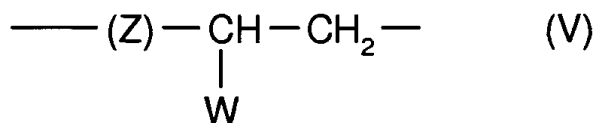


30

donde

35

- R_i, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado y eventualmente insaturado y pudiendo contener un grupo cicloalquilo C₅-C₆,
- la agrupación (C=O)OR₁ puede estar en la posición orto, meta o para de la agrupación amino,
- R₂, idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, un radical metoxi,
- A es un radical bivalente elegido de metileno o un grupo que responde a una de la fórmulas (V), (VI), (VII) o (VIII) siguientes:



5

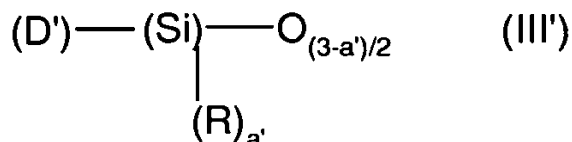
10 en las cuales:

- Z es un dirradical alquileo C₁-C₃,
- W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₃.

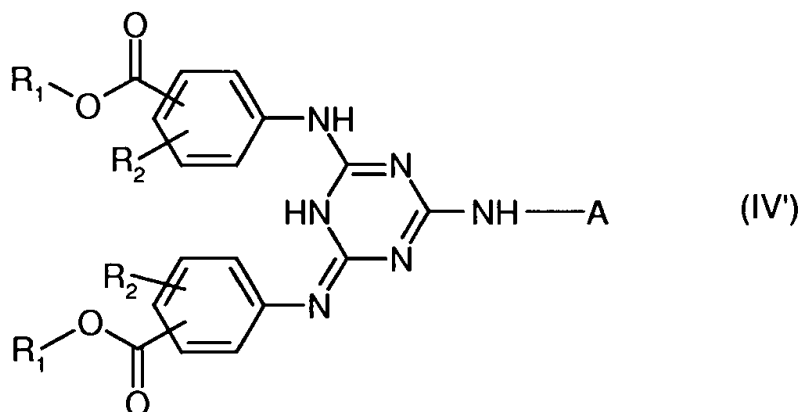
15 además de las unidades de la fórmula -A-(Si)(R)_a'(O)_{(3-a)'/2}, el organosiloxano puede contener unidades de la fórmula: (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)'/2} en las cuales: R tiene el mismo significado que en la fórmula (III), b = 1, 2 o 3.

[0040] Se debe señalar que los derivados de la fórmula (III) se pueden utilizar bajo sus formas tautómeras y más particularmente en la forma tautómera de la fórmula (III') siguiente:

20



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



25

[0041] En las fórmulas (III) y (III') tales como las definidas anteriormente, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados y elegidos particularmente dentro de los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, n-amilo, isoamilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, etil-2 hexilo y tert-octilo. El radical alquilo particularmente preferido es el radical butilo.

30

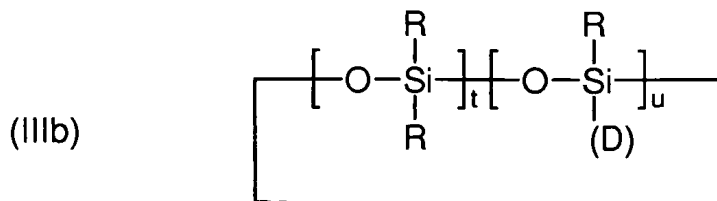
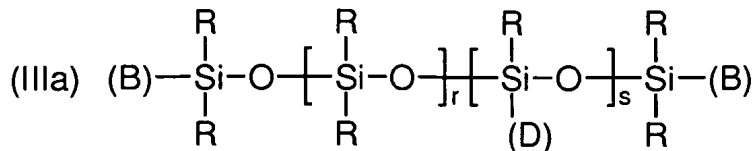
[0042] Los derivados de s-triazina preferidos son aquellos para los cuales en la fórmula (III) o (III') al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes se cumplen:

35

- R es metilo,
- a' = 1 o 2,
- R¹ es un radical C₄-C₈,

Z = -CH₂-,
W=H.

5 [0043] De manera preferida, los compuestos s-triazina de la invención se representan por la fórmulas (IIIa) o (IIIb) siguientes:



10 en las cuales:

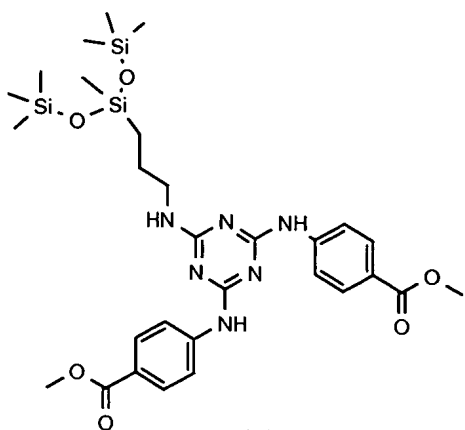
- (D) responde a la fórmula (III) tal y como está definido anteriormente,
- R tiene la misma definición que en la fórmula (II),
- (B), idénticos o diferentes son elegidos de los radicales R y el radical (D),
- 15 - r es un número entero entre 0 y 20 inclusive,
- s es un número entero que va de 0 a 5 y si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),
- u es un número entero que va de 1 a 5,
- t es un número entero que va de 0 a 5, entendiéndose que t + u es igual o superior a 3 así como sus formas tautómeras.

20 [0044] Los diorganosiloxanos lineales de la fórmula (IIIa) son particularmente preferidos.

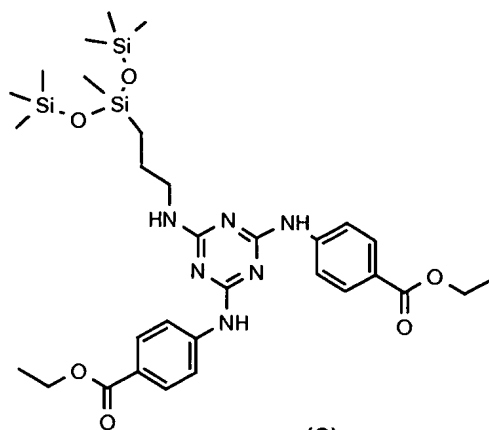
[0045] Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de la fórmula (IIIa) o (IIIb) entran dentro del marco de la presente invención, son los oligómeros estadísticos que presentan preferiblemente al menos una, y aún más preferiblemente el

- 25 - R es el radical metilo, el radical alcoxi C₁-C₂ o el radical hidroxilo,
- B es preferiblemente metilo (caso de los compuestos lineales de la fórmula (IIIa)),

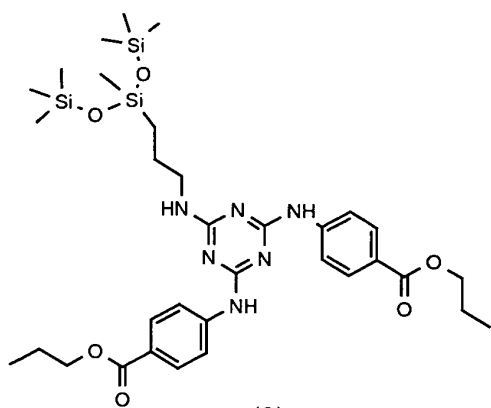
30 [0046] Como ejemplos de compuestos de la fórmula (I) particularmente preferidos, citaremos los compuestos de las fórmulas (1) a (22) siguientes así como sus formas tautómeras:



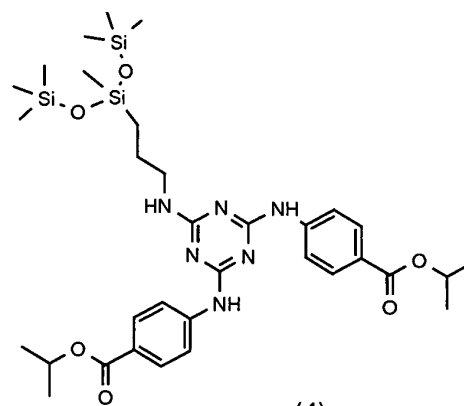
(1)



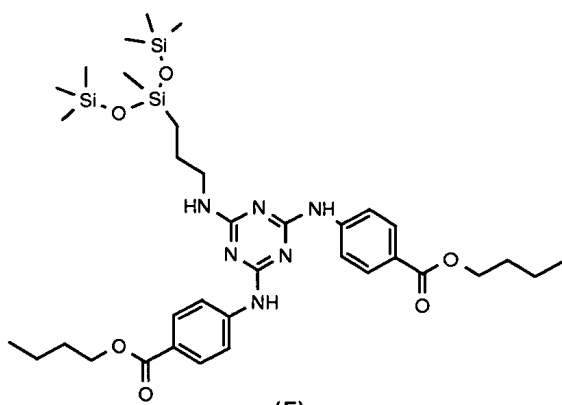
(2)



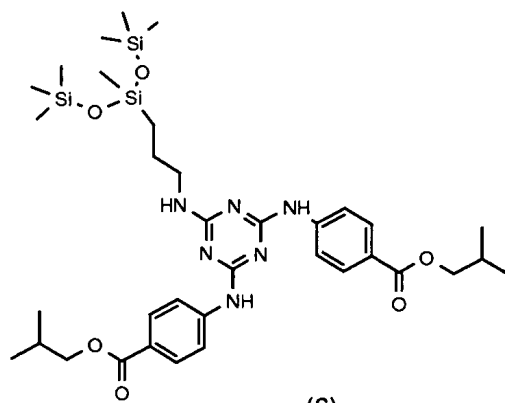
(3)



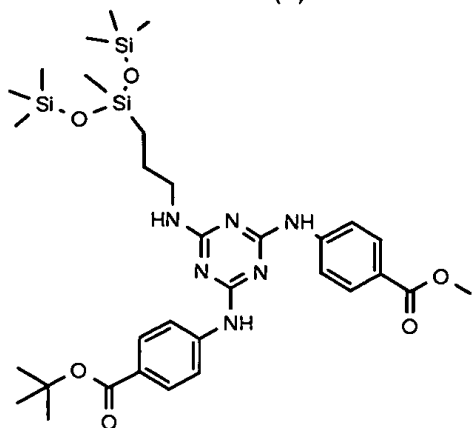
(4)



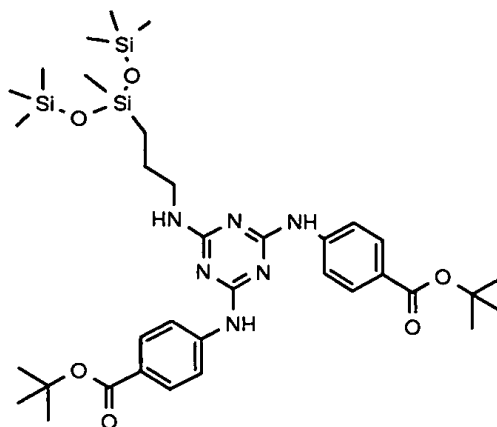
(5)



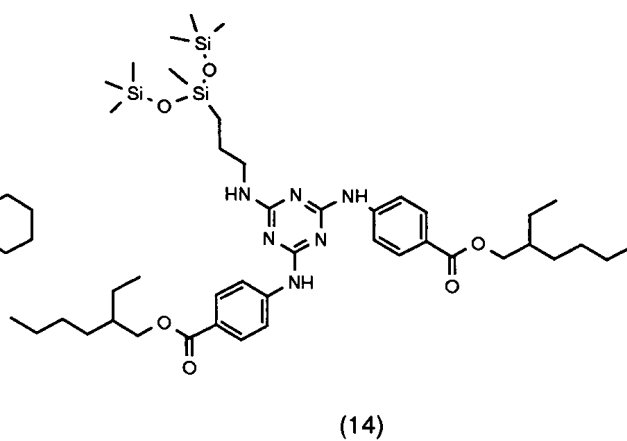
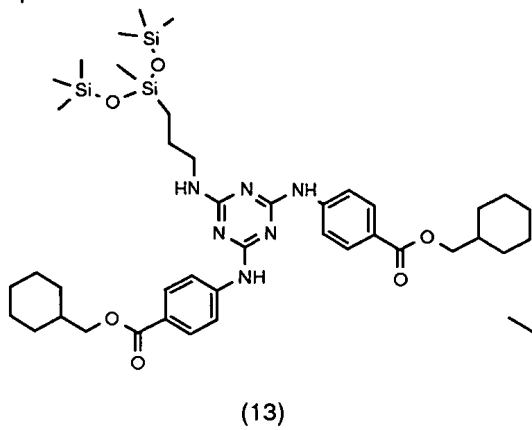
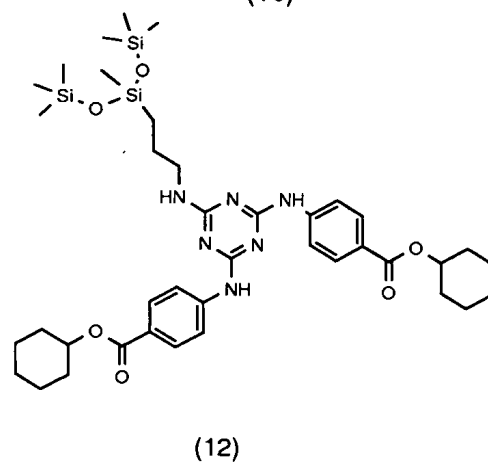
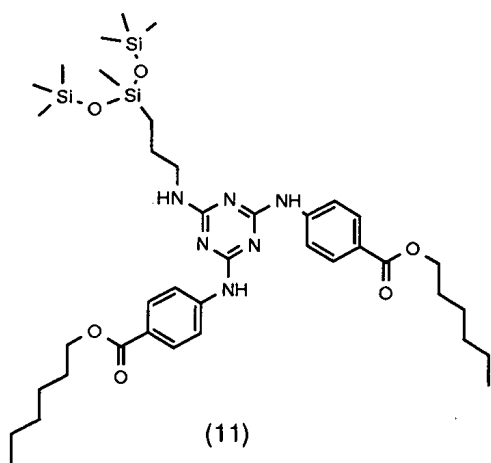
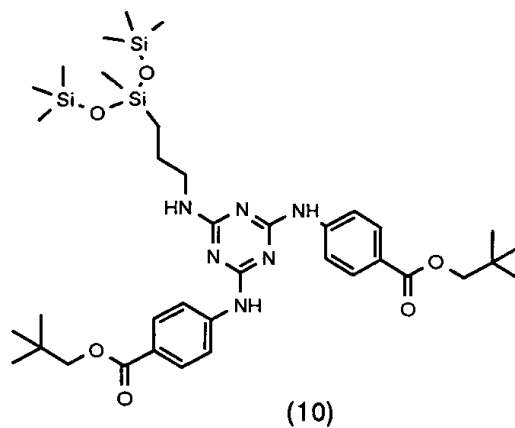
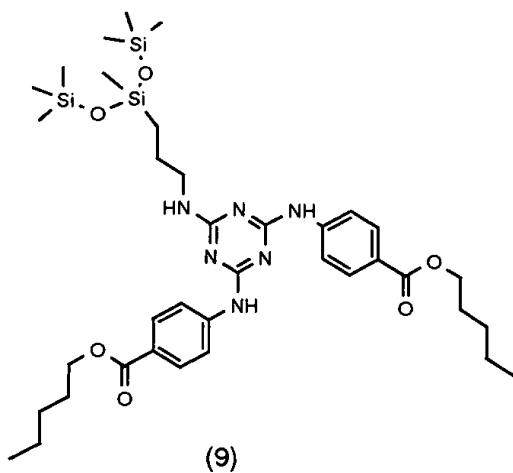
(6)

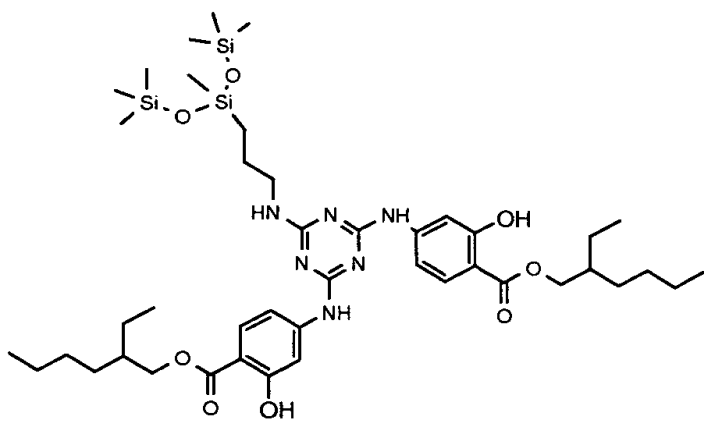


(7)

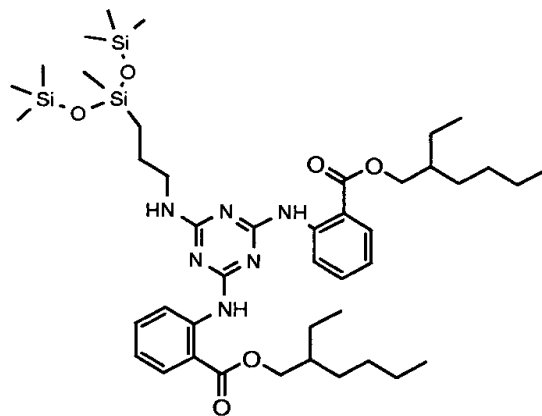


(8)

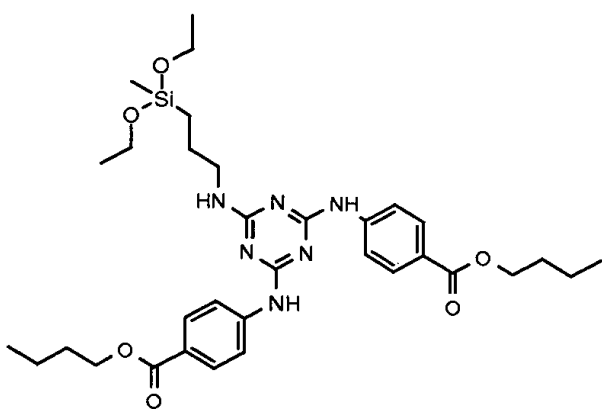




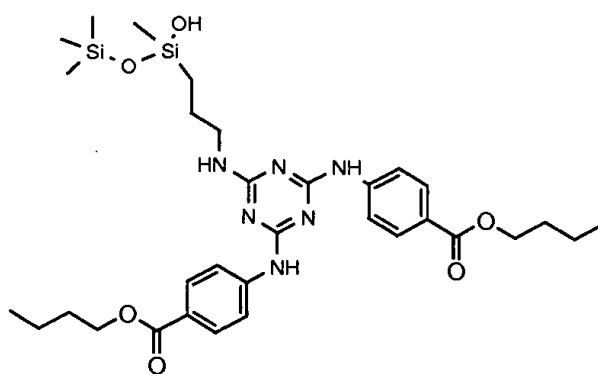
(15)



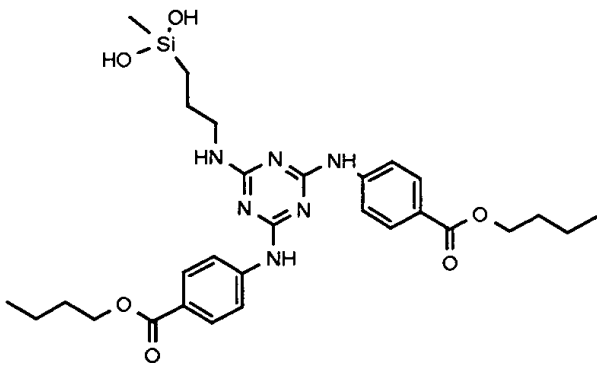
(16)



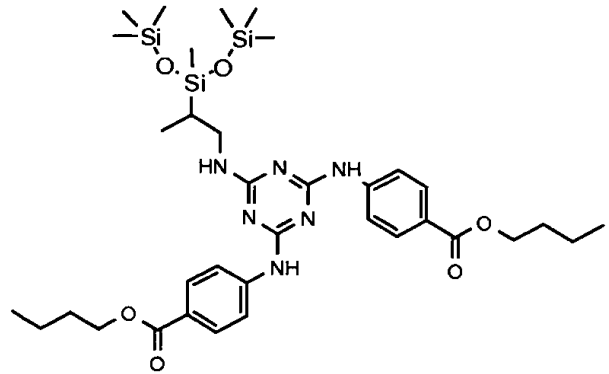
(17)



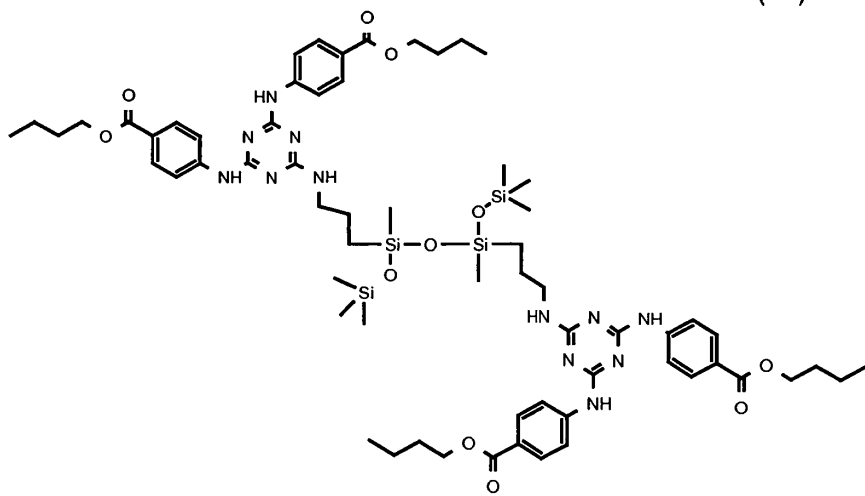
(18)



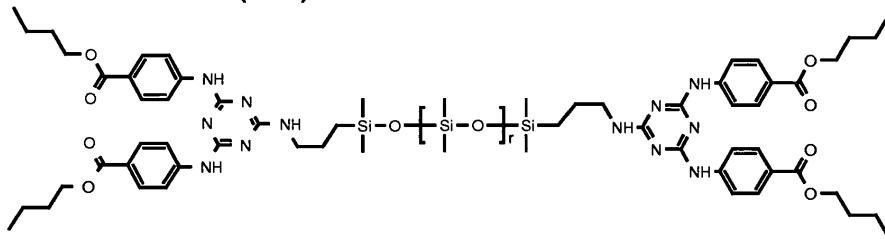
(19)



(20)



(21)

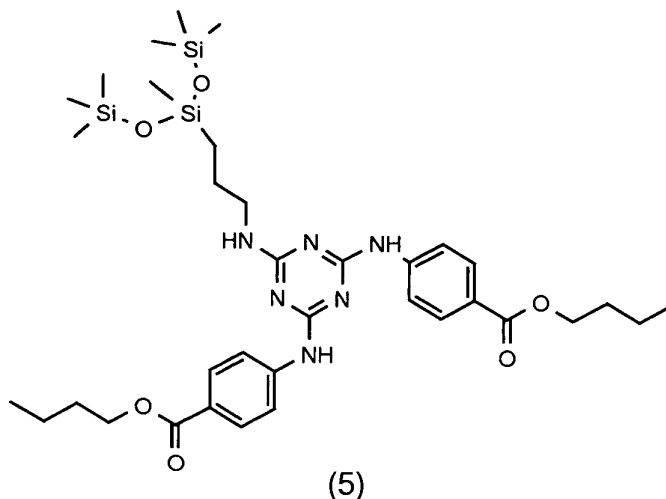


(22)

r stat = 8,1

[0047] Se utilizarán de una forma más particular los compuestos tales como 2,4-bis(4'-aminobenzoato de etilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (2), el 2,4-bis(4'-aminobenzoato de isopropilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (4), el 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (5), el 2,4-bis(4'-aminobenzoato de isobutilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (6) y el 2,4-bis(4'-aminobenzoato de neopentilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (10).

[0048] Se utilizarán aún más particularmente la 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (5):



[0049] Entre los compuestos de la fórmula (III) y sus formas tautómeras, algunos se conocen y se han descrito en las patentes EP 0841341 y FR 2886143. Entre los compuestos de la fórmula (III) y sus formas tautómeras, los productos de las fórmulas (1), (3), (4), (7), (8), (9), (10), (11), (12) y (13) son nuevos.

[0050] Los derivados de triazina de la fórmula (III) según la invención están preferiblemente presentes en las composiciones según la invención en contenidos de 0,01 a 20% en peso y preferiblemente más de 0,1 a 10 % y aún más preferiblemente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

[0051] La invención se refiere igualmente a una composición que comprende en un soporte cosméticamente aceptable al menos un sistema de filtración de UV, caracterizada por el hecho de que comprende:

- (i) al menos un derivado del dibenzoilmetano;
- (ii) al menos un filtro UV de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila; y
- (iii) al menos una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos grupos alquilaminobenzoatos de la fórmula (III).

[0052] Se refiere igualmente a un procedimiento de fotoestabilización frente de la radiación de al menos un filtro del tipo derivado del dibenzoilmetano por una cantidad eficaz de al menos un filtro de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila y de al menos una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos agrupaciones de aminobenzoatos o aminobenzamidas de la fórmula (III) definida más abajo.

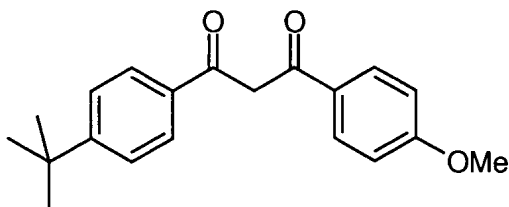
DERIVADOS DE DIBENZOILMETANO

[0053] Entre los derivados del dibenzoilmetano se pueden citar particularmente, de manera no limitativa:

- el 2-metildibenzoilmetano,
- el 4-metildibenzoilmetano,
- el 4-isopropildibenzoilmetano,
- el 4-tert.-butildibenzoilmetano,
- el 2,4-dimetildibenzoilmetano,
- el 2,5-dimetildibenzoilmetano,
- el 4,4'-diisopropildibenzoilmetano,
- el 4,4'-diméthoxydibenzoilmetano,
- el 4-tert.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2-metil-5-tert-butil-4'-metoxidibenzoilmetano,

- el 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano,
- el 2,6-dimetil-4-tert-butil-4'-metoxidibenzoilmetano.

5 [0054] Entre los derivados del dibenzoilmetano mencionados anteriormente, se utilizará particularmente el 4-(ter.-butil) 4'-metoxi dibenzoilmetano o butil metoxi dibenzoilmetano, propuesto a la venta con el nombre comercial de "PARSOL 1789" por la empresa DSM NUTRITIONAL PRODUCTS; este filtro responde a la fórmula siguiente:



10 [0055] El o los derivados del dibenzoilmetano pueden estar presentes en las composiciones según la invención en contenidos que varían preferiblemente de 0,01 a 10% en peso y más preferiblemente de 0,1 a 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

15 [0056] Las composiciones según la invención pueden contener además otros filtros UV orgánicos o inorgánicos complementarios activos en UVA y/o UVB hidrosolubles o liposolubles o bien insolubles en los solventes cosméticos normalmente utilizados.

20 [0057] Por supuesto, el experto en la técnica intentará elegir el o los filtros complementarios opcionales y/o sus cantidades de tal manera que las propiedades ventajosas conectadas intrínsecamente a las composiciones según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones en cuestión.

25 [0058] Los filtros orgánicos complementarios se seleccionan particularmente de los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados del alcanfor; los derivados de β,β -difencilacrilato; los derivados de triazina diferentes de los de la fórmula (III); los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato particularmente los citados en la patente US5624663; los derivados de benzimidazol; las imidazolininas; los derivados de bis-benzoazolilo tales como los descritos en las patentes EP669323 y US 2.463.264; los derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol) tales como los descritos en las solicitudes US5.237.071, US 5.166.355; GB2303549, DE 197 26 184 y EP893119; los derivados de benzoxazol tales como los descritos en las solicitudes de patente EP0832642, EP1027883, EP1300137 y DE10162844; los polímeros
30 filtros y siliconas filtros tales como los descritos particularmente en la solicitud WO-93/04665; los dímeros derivados de α -alquilestireno tales como los descritos en la solicitud de patente DE19855649; los 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 y EP133981.

35 [0059] Como ejemplos de filtros UV orgánicos, se pueden citar los designados más abajo bajo su nombre INCI:

Derivados del ácido para-aminobenzoico:

[0060]

- 40 PABA,
Etil PABA,
Etil Dihidroxiopropil PABA,
Etilhexil Dimetil PABA vendido particularmente bajo el nombre "ESCALOL 507" por ISP,
45 Gliceril PABA,
PEG-25 PABA vendido bajo el nombre "UVINUL P25" por BASF,

Derivados salicílicos:

[0061]

- 50 Homosalato vendido bajo el nombre "Eusolex HMS" por Rona/EM Industries,
Etilhexil Salicilato vendido bajo el nombre "NEO HELIOPAN OS" por

SYMRISE,

55 [0062]

- Dipropilenglicol Salicilato vendido bajo el nombre "DIPSAL" por SCHER,
TEA Salicilato, vendido bajo el nombre "NEO HELIOPAN TS" por SYMRISE,

Derivados cinámicos:

[0063]

- 5 Etilhexil Metoxicinamato vendido particularmente bajo el nombre comercial "PARSOL MCX" por DSM NUTRITIONAL PRODUCTS,
Isopropil Metoxi cinamato,
Isoamil Metoxi cinamato vendido bajo el nombre comercial "NEO HELIOPAN E 1000" por SYMRISE,
10 Cinoxato,
DEA Metoxicinamato,
Diisopropil Metilcinamato,
Gliceril Etilhexanoato Dimetoxicinamato

Derivados de β,β -difenilacrilato:

15

[0064]

- 20 Octocrileno vendido particularmente bajo el nombre comercial "UVINUL N539" por BASF,
Etocrileno, vendido particularmente bajo el nombre comercial "UVINUL N35" por BASF,

Derivados del benzilideno alcanfor:

[0065]

- 25 3-Benzilideno alcanfor fabricado bajo el nombre "MEXORYL SD" por CHIMEX,
4-Metilbenzilideno alcanfor vendido bajo el nombre "EUSOLEX 6300" por MERCK,

[0066] Poliacrilamidometil Benzilideno Alcanfor fabricado bajo el nombre "MEXORYL SW » por CHIMEX,

30 Derivados del fenil benzimidazol:

[0067] Fenilbenzimidazol Ácido Sulfónico vendido particularmente bajo el nombre comercial "EUSOLEX 232" por MERCK,

35 Derivados del fenil benzotriazol:

[0068]

- 40 Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol, vendido en forma sólida bajo el nombre comercial "MIXXIM BB/100" por FAIRMOUNT CHEMICAL o en forma micronizada en dispersión acuosa bajo el nombre comercial "TINOSORB M" por CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Derivados de triazina:

45 [0069]

- Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina vendida bajo el nombre comercial "TINOSORB S" por CIBA GEIGY,
Etilhexil triazona vendido particularmente bajo el nombre comercial "UVINUL T150" por BASF,
50 Dietilhexil Butamido Triazona vendido bajo el nombre comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V,
2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina,
2,4-bis(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina
los filtros triazinas simétricas descritos en la patente US6.225.467, la solicitud WO2004/085412 (véase
compuestos 6 y 9) o el documento "Symetrical Triazine Derivatives" IP.COM Journal , IP.COM INC WEST
55 HENRIETTA, NY, EE.UU. (20 de septiembre de 2004) particularmente los 2,4,6-tris-(bifenil)-1,3,5-triazinas (en
particular la 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina) y la 2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina que se retoma en las solicitudes
de Beiersdorf WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985.

Derivados antranílicos:

60

[0070] Mentil antranilato vendido bajo el nombre comercial "NEO HELIOPAN MA" por SYMRISE,

Derivados de imidazolininas:

- 65 [0071] Etilhexil Dimetoxibenzilideno Dioxoimidazolina Propionato,

Derivados del benzalmalonato:

[0072]

- 5 Di-neopentil 4'-metoxibenzalmalonato
 Poliorganosiloxano de funciones benzalmalonato como la Polisilicona-15 vendida con el nombre comercial "PARSOL SLX" por DSM NUTRITIONAL PRODUCTS

Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

- 10 [0073] 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno

Derivados de benzoxazol:

- 15 [0074] 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina vendido bajo el nombre de Uvasorb K2A por Sigma 3V y sus mezclas.

[0075] Los filtros orgánicos complementarios preferidos se seleccionan de:

- 20 Etilhexil Metoxicinamato
 Homosalato
 Etilhexil salicilato,
 Octocrileno,
 25 Fenilbenzimidazol Ácido Sulfónico,
 4-Metilbenzilideno alcanfor,
 Etilhexil triazona,
 Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazona
 Dietilhexil Butamido Triazona,
 30 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina
 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentil)-s-triazina
 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
 2,4-bis(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina
 Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol,
 35 Polisilicona-15
 Di-neopentil 4'-metoxibenzalmalonato
 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina
 y sus mezclas.

- 40 [0076] Los filtros inorgánicos complementarios se seleccionan de los pigmentos de óxidos metálicos recubiertos o no cuyo tamaño medio de partículas primarias: está preferiblemente comprendido entre 5 nm y 100 nm (de preferencia entre 10 nm y 50 nm) como por ejemplo pigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de circonio o de cerio que son todos de los agentes fotoprotectores UV bien conocidos en sí.

[0077] Los pigmentos pueden ser recubiertos o no recubiertos.

- 50 [0078] Los pigmentos recubiertos son los pigmentos que han sido sometidos a uno o más tratamientos de superficie de naturaleza química, electrónica, mecanoquímica y/o mecánica con compuestos tales como los descritos por ejemplo en Cosmetics & Toiletries, febrero de 1990, Vol. 105, pág. 53-64, tales como los aminoácidos, la cera de abeja, los ácidos grasos, los alcoholes grasos, los tensioactivos aniónicos, las lecitinas, las sales de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio de ácidos grasos, los alcóxidos metálicos (de titanio o de aluminio), el polietileno, las siliconas, las proteínas (colágeno, elastina), las alcanolaminas, los óxidos de silicio, los óxidos metálicos o el hexametáfosfato de sodio.

- 55 [0079] De manera conocida, las siliconas son polímeros u oligómeros organo-siliciados con una estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidos por polimerización y/o policondensación de silanos convenientemente funcionalizados, y constituidos esencialmente por una repetición de motivos principales en los cuales los átomos de silicio están conectados entre sí a través de átomos de oxígeno (enlace siloxano), los radicales hidrocarbonados eventualmente sustituidos están directamente unidos por un átomo de carbono sobre dichos átomos de silicio.

- 60 [0080] El término "siliconas" engloba igualmente los silanos necesarios para su preparación, en particular, los alquil silanos.

65

[0081] Las siliconas utilizadas para el revestimiento de los pigmentos convenientes para la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que contiene los alquil silanos, los polidialquilsiloxanos y los polialquilhidrogenosiloxanos. Más preferiblemente, las siliconas se seleccionan del grupo que contiene el octil trimetil silano, los polidimetilsiloxanos y los polimetilhidro-genosiloxanos.

5

[0082] Por supuesto, los pigmentos de óxidos metálicos antes de su tratamiento con siliconas, pueden haber sido tratados por otros agentes de superficie, en particular por óxido de cerio, de alúmina, de sílice, compuestos de aluminio, compuestos de silicio o sus mezclas.

10

[0083] Los pigmentos recubiertos son de forma más particular óxidos de titanio recubiertos:

- de sílice tales como el producto "SUNVEIL" de la empresa IKEDA y el producto "Eusolex T-AVO" de la empresa MERCK
- de sílice y de óxido de hierro tales como el producto "SUNVEIL F" de la empresa IKEDA,
- 15 - de sílice y de alúmina tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" y "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la empresa TAYCA, "TIOVEIL" de la empresa TIOXIDE y "Mirasun TiW 60" de la empresa Rhodia,
- de alúmina tales como los productos "TIPAQUE TTO-55 (B)" y "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la empresa ISHIHARA, y "UVT 14/4" de la empresa KEMIRA,
- 20 - de alúmina y de estearato de aluminio tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 TV, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01" de la empresa TAYCA, los productos "Solaveil CT-10 W", "Solaveil CT 100" y "Solaveil CT 200" de la empresa UNIQEMA,
- de sílice, de alúmina y de ácido algínico tales como el producto "MT-100 AQ" de la empresa TAYCA,
- 25 - de alúmina y de laurato de aluminio tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la empresa TAYCA,
- de óxido de hierro y de estearato de hierro tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la empresa TAYCA,
- de óxido de zinc y de estearato de zinc tales como el producto "BR³51" de la empresa TAYCA,
- 30 - de sílice y de alúmina y tratados por una silicona tales como los productos "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS" de la empresa TAYCA,
- de sílice, de alúmina, de estearato de aluminio y tratados por una silicona tales como el producto "STT-30-DS" de la empresa TITAN KOGYO,
- 35 - de sílice y tratado por una silicona como el producto "UV-TITAN X 195" de la empresa KEMIRA, o el producto SMT-100 WRS de la empresa TAYCA.
- de alúmina y tratados por una silicona tales como los productos "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la empresa ISHIHARA, o "UV TITAN M 262" de la empresa KEMIRA, de trietanolamina tales como el producto "STT-65-S" de la empresa TITAN KOGYO,
- 40 - de ácido esteárico tales como el producto "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la empresa ISHIHARA,
- de hexametáfosfato de sodio tales como el producto "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la empresa TAYCA.

45

[0084] Otros pigmentos de óxido de titanio tratados con una silicona son preferiblemente el TiO₂ tratado por el octil trimetil silano y cuyo tamaño medio de partículas elementales está comprendido entre 25 y 40 nm como el vendido con el nombre comercial "T 805" por la empresa DEGUSSA SILICES, el TiO₂ tratado por un polidimetilsiloxano y cuyo tamaño medio de partículas elementales es de 21 nm como el vendido con el nombre comercial "70250 Cardre UF TiO₂Si₃" por la empresa CARDRE, el TiO₂ anatasa/rutilo tratado por un polidimetilhidrogenosiloxano y cuyo tamaño medio de partículas elementales es de 25 nm como el vendido con el nombre comercial "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" por la empresa COLOR TECHNIQUES.

50

[0085] Los pigmentos de óxido de titanio no recubiertos son por ejemplo vendidos por la empresa TAYCA bajo las denominaciones comerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" o "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", por la empresa DEGUSSA con el nombre "P 25", por la empresa WACKHER con el nombre "Oxyde de titane transparent PW", por la empresa MIYOSHI KASEI con el nombre "UFTR", por la empresa TOMEN con el nombre "ITS" y por la empresa TIOXIDE con el nombre "TIOVEIL AQ".

55

[0086] Los pigmentos de óxido de zinc no recubiertos, son por ejemplo:

- aquellos comercializados con el nombre "Z-cote" por la empresa Sunsmart;
- 60 - aquellos comercializados con el nombre "Nanox" por la empresa Elementis;
- aquellos comercializados con el nombre "Nanogard WCD 2025" por la empresa Nanophase Technologies ;

[0087] Los pigmentos de óxido de zinc recubiertos son por ejemplo:

- aquellos comercializados con el nombre "Z-COTE HP1" por la empresa SUNSMART (ZnO recubierto de dimeticona);
- aquellos comercializados con el nombre "Oxide zinc CS-5" por la empresa Toshiba (ZnO recubierto por polimetilhidrogenosiloxano);
- 5 - aquellos comercializados con el nombre "Nanogard Zinc Oxide FN" por la empresa Nanophase Technologies (en dispersión a 40% en el Finsolv TN, benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅);
- aquellos comercializados con el nombre "DAITOPERSION ZN-30" y "DAITOPERSION Zn-50" por la empresa Daito (dispersiones en ciclopolidimetilsiloxano/polidimetilsiloxano oxietilenado, que contienen 30% o 50% de nano-óxidos de zinc recubiertos por sílice y polimetilhidrogenosiloxano);
- 10 - aquellos comercializados con el nombre "NFD Ultrafine ZnO" por la empresa Daikin (ZnO recubierto por fosfato de perfluoroalquilo y copolímero a base de perfluoroalquiletilo en dispersión en ciclopentasiloxano);
- aquellos comercializados con el nombre "SPD-Z1" por la empresa Shin-Etsu (ZnO recubierto por polímero acrílico injertado de silicona, disperso en ciclodimetilsiloxano);
- 15 - aquellos comercializados con el nombre "Escalol Z100" por la empresa ISP (ZnO tratado con alúmina y disperso en la mezcla de metoxicinamato de etilhexilpo/copolímero PVP-hexadeceno/meticona);
- aquellos comercializados con el nombre "Fuji ZnO-SMS-10" por la empresa Fuji Pigment (ZnO recubierto de sílice y polimetilsilsesquioxano);
- aquellos comercializados con el nombre "Nanox Gel TN" por la empresa Elementis (ZnO disperso al 55% en benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅ con policondensado de ácido hidroxisteárico).

20 [0088] Los pigmentos de óxido de cerio no recubierto se venden por ejemplo con el nombre "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" por la empresa RHONE POULENC.

25 [0089] Los pigmentos de óxido de hierro no recubiertos son por ejemplo vendidos por la empresa ARNAUD bajo las denominaciones "NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ", "NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)", o por la empresa MITSUBISHI con el nombre "TY-220".

30 [0090] Los pigmentos de óxido de hierro recubiertos son por ejemplo vendidos por la empresa ARNAUD bajo las denominaciones "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", o por la empresa BASF con el nombre "OXYDE DE FER TRANSPARENT".

35 [0091] Se pueden citar igualmente las mezclas de óxidos metálicos, particularmente de dióxido de titanio y de dióxido de cerio, cuya mezcla equiponderal de dióxido de titanio y de dióxido de cerio recubiertos de sílice, vendido por la empresa IKEDA con el nombre "SUNVEIL A", así como la mezcla de dióxido de titanio y de dióxido de zinc recubierto de alúmina, de sílice y de silicona como el producto "M 261" vendido por la empresa KEMIRA o recubierto de alúmina, de sílice y de glicerina como el producto "M 211" vendido por la empresa KEMIRA.

40 [0092] Los filtros UV adicionales están habitualmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones que van de 0,01 a 20% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente que van de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 [0093] Las composiciones acuosas según la presente invención pueden comprender además adyuvantes cosméticos tradicionales particularmente seleccionados de cuerpos grasos, solventes orgánicos, espesantes iónicos o no iónicos, hidrófilos o lipófilos, suavizantes, humectantes, opacificantes, estabilizadores, emolientes, siliconas, agentes anti-espuma, perfumes, conservantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o anfóteros, activos, cargas, polímeros, propulsores, agentes alcalinizantes o acidificantes o cualquier otro ingrediente habitualmente utilizado en el dominio cosmético y/o dermatológico.

50 [0094] El cuerpo graso puede estar constituido por un aceite o una cera diferente de las ceras apolares tales como las definidas previamente o sus mezclas. Por aceite, se entiende un compuesto líquido a temperatura ambiente. Por cera, se entiende un compuesto sólido o sustancialmente sólido a temperatura ambiente, y cuyo punto de fusión es habitualmente superior a 35°C.

55 [0095] Como aceites, se pueden citar los aceites minerales (parafina); vegetales (aceite de almendra dulce, de macadamia, de semilla de grosella negra, de jojoba); sintéticos como el perhidroescualeno, los alcoholes, las amidas grasas (como el isopropil lauroil sarcosinato vendido con el nombre de "Eldew SL-205" por la empresa Ajinomoto), los ácidos o los ésteres grasos como el benzoato de alcoholes C₁₂-C₁₅ vendido con el nombre comercial "Finsolv TN" o "Witconol TN" por la empresa WITCO, el benzoato de 2-etilfenilo como el producto comercial vendido bajo el nombre X-TEND 226 ® por la empresa ISP, el palmitato de octilo, el lanolato de isopropilo, los triglicéridos de los cuales los de ácidos cáprico/caprílico, el dicaprilil carbonato vendido con el nombre "Cetiol CC" por la empresa Cognis), los ésteres y éteres grasos oxietilenados u oxipropilenados; los aceites siliconados (ciclometicona, polidimetilsiloxanos o PDMS) o fluorados, los polialquilenos, los trimelitatos de trialquilo como el trimelitato de tridecilo.

65 [0096] Como compuestos ceroso, se pueden citar la cera de carnaúba, la cera de abeja, el aceite de ricino hidrogenado, las ceras de polietileno y las ceras de polimetileno como la vendida con el nombre Cirebelle 303 por la empresa SASOL.

- 5 [0097] Entre los solventes orgánicos, se pueden citar los alcoholes y polioles inferiores. Estos últimos se pueden seleccionar de los glicoles y los éteres de glicol como el etilenglicol, el propilenglicol, el butilenglicol, el caprilglicol, el pentilenglicol, el dipropilenglicol o el dietilenglicol.
- 10 [0098] Como espesantes hidrófilos, se pueden citar los polímeros carboxivinílicos tales como los Carbopoles (Carbómeros) y los Pemulen (copolímero acrilato/C₁₀-C₃₀-alquilacrilato); las poliacrilamidas como por ejemplo los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres Sepigel 305 (nombre C.T.F.A.: polyacrylamide/C₁₃-14 isoparaffin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nombre C.T.F.A.: acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) por la empresa Seppic; los polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, eventualmente reticulados y/o neutralizados, como el poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) comercializado por la empresa CLARIANT con el nombre comercial "Hostacerin AMPS" (nombre CTFA: ammonium polyacryloyldimethyl taurate) o SIMULGEL 800 comercializado por la empresa SEPPIC (nombre CTFA: sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate); los copolímeros de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico y de hidroxietil acrilato como el SIMULGEL NS y el SEPINOV EMT 10 comercializados por la empresa SEPPIC; los derivados celulósicos tales como la hidroxietilcelulosa; los polisacáridos y particularmente las gomas tales como la goma de xantano; los derivados siliconados hidrosolubles o hidrodispersibles como las siliconas acrílicas, las siliconas poliéteres y las siliconas catiónicas y sus mezclas.
- 20 [0099] Como espesantes lipófilos, se pueden citar los polímeros sintéticos tales como los poli C₁₀-C₃₀ alquil acrilatos vendidos con el nombre "INTELIMER IPA 13-1" e "INTELIMER IPA 13-6" por la empresa Landec o incluso las arcillas modificadas tales como la hectorita y sus derivados, como los productos comercializados bajo los nombres de Bentone.
- 25 [0100] Por supuesto, el experto en la técnica intentará elegir el o los compuestos complementarios opcionales citados anteriormente y/o sus cantidades de manera tal y como las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a las composiciones según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones en cuestión, particularmente la mejora de la fotoestabilidad del derivado de dibenzoilmetano.
- 30 [0101] Las composiciones según la invención se pueden preparar según las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. Pueden presentarse en particular en forma de emulsión, simple o compleja (aceite/agua, agua/aceite, aceite/agua/aceite o agua/aceite/agua) tal como una crema, una leche o de un gel crema; en forma de un gel acuoso; en forma de una loción. Pueden eventualmente ser acondicionadas en aerosol y presentarse en forma de espuma o de aerosol.
- 35 [0102] Preferiblemente, las composiciones según la invención se presentan en forma de una emulsión aceite-en-agua o agua-en aceite.
- [0103] Los procedimientos de emulsificación que se pueden utilizar son de tipo pala o hélice, rotor-estátor y HHP.
- 40 [0104] También es posible, por HHP (entre 50 y 800b), obtener dispersiones estables con tamaños de gotas que pueden llegar hasta 100 nm.
- 45 [0105] Las emulsiones contienen habitualmente al menos un emulsionante seleccionado de emulsionantes anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes son elegidos de manera apropiada según la emulsión que se desea obtener (agua/aceite o aceite/agua).
- 50 [0106] Como tensioactivos emulsionantes utilizables para la preparación de las emulsiones agua/aceite, se pueden citar por ejemplo los alquil ésteres o éteres de sorbitano, de glicerol o de azúcares; los tensioactivos siliconados como los dimeticona copolios tales como la mezcla de ciclometicona y de dimeticona copoliol, vendido con el nombre "DC 5225 C" por la empresa Dow Corning, y los alquil-dimeticona copolios tales como el laurilmeticona copoliol vendido con el nombre "Dow Corning 5200 Formulation Aid" por la empresa Dow Corning; el Cetil dimeticona copoliol como el producto vendido con el nombre Abil EM 90R por la empresa Goldschmidt y la mezcla de cetil dimeticona copoliol, de isostearato de poliglicerol (4 moles) y de laurato de hexilo vendido con el nombre ABIL WE 09 por la empresa Goldschmidt. Se le puede añadir también uno o más coemulsionantes, que, de manera ventajosa, se pueden seleccionar del grupo que comprende los ésteres alquilados de polioliol. Como ésteres alquilados de polioliol, se pueden citar particularmente los ésteres de polietilenglicol como el PEG-30 dipoliolhidroxiestearato tal como el producto comercializado bajo el nombre Arlacel P135 por la empresa ICI.
- 55 [0107] Como ésteres de glicerol y/o de sorbitán, se pueden citar por ejemplo el isoestearato de poliglicerol, tal como el producto comercializado con el nombre Isolan GI 34 por la empresa Goldschmidt; el isoestearato de sorbitán, tal como el producto comercializado con el nombre Arlacel 987 por la empresa ICI; el isoestearato de sorbitán y el glicerol, tal como el producto comercializado con el nombre Arlacel 986 por la empresa ICI, y sus mezclas.
- 60 [0108] Para las emulsiones aceite/agua, se pueden citar por ejemplo como emulsionantes, los emulsionantes no iónicos tales como los ésteres de ácidos grasos y de glicerol oxialquiltenados (de una forma más particular polioxietilenados); los ésteres de ácidos grasos y de sorbitán oxialquiltenados; los ésteres de ácidos grasos oxialquiltenados (oxietilenados y/o
- 65

oxipropilenados) como la mezcla PEG-100 Estearato/Gliceril Estearato comercializado por ejemplo por la empresa ICI con el nombre Arlancel 165; los éteres de alcoholes grasos oxialquilénados (oxietilenados y/o oxipropilenados); los ésteres de azúcares como el estearato de sacarosa; los éteres de alcohol graso y de azúcar, particularmente los alquilpoliglucósidos (APG) tales como el decilglucósido y el laurilglucósido comercializados por ejemplo por la empresa Henkel bajo las denominaciones respectivas Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetostearilglucósido eventualmente en mezcla con el alcohol cetostearílico, comercializado por ejemplo con el nombre Montanov 68 por la empresa Seppic, con el nombre Tegocare CG90 por la empresa Goldschmidt y con el nombre Emulgade KE3302 por la empresa Henkel, así como el araquidil glucósido, por ejemplo en forma de la mezcla de alcoholes araquídico y behénico y de araquidilglucósido comercializado con el nombre Montanov 202 por la empresa Seppic. Según una forma particular de realización de la invención, la mezcla del alquilpoliglucósido como se ha definido anteriormente con el alcohol graso correspondiente puede ser en forma de una composición auto-emulsionante, como se describe por ejemplo en el documento WO-A-92/06778.

[0109] Cuando se trata de una emulsión, la fase acuosa de ésta puede comprender una dispersión vesicular no iónica preparada según los procedimientos conocidos (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 y FR 2 416 008).

[0110] Las composiciones según la invención encuentran su aplicación en un gran número de tratamientos, particularmente cosméticos, de la piel, los labios y los cabellos, incluido el cuero cabelludo, particularmente para la protección y/o el cuidado de la piel, los labios y/o los cabellos, y/o para el maquillaje de la piel y/o de los labios.

[0111] Otro objeto de la presente invención consiste en el uso de las composiciones según la invención tales como las definidas anteriormente para la fabricación de productos para el tratamiento cosmético de la piel, los labios, las uñas, los cabellos, las pestañas, las cejas y/o el cuero cabelludo, particularmente productos de cuidado, productos de protección solar y productos de maquillaje.

[0112] Las composiciones cosméticas según la invención pueden por ejemplo ser utilizadas como producto de maquillaje.

[0113] Las composiciones cosméticas según la invención pueden por ejemplo ser utilizadas como producto de cuidado y/o de protección solar para la cara y/o el cuerpo de consistencia líquida a semi-líquida, tales como las leches, las cremas más o menos untuosas, geles-crema, las pastas. Se pueden acondicionar eventualmente en aerosol y presentarse en forma de espuma o de aerosol.

[0114] Las composiciones según la invención en forma de lociones fluidas vaporizables según la invención se aplican sobre la piel o los cabellos en forma de finas partículas mediante dispositivos de presurización. Los dispositivos según la invención son bien conocidos por el experto en la técnica y comprenden bombas no aerosoles o "atomizadores", recipientes aerosoles que comprenden un propulsor así como bombas aerosoles que utilizan el aire comprimido como propulsor. Estos últimos son descritos en las patentes US 4.077.441 y US 4.850.517 (haciendo parte integrante del contenido de la descripción).

[0115] Las composiciones acondicionadas en aerosol según la invención contienen en general agentes propulsores convencionales tales como por ejemplo los compuestos hidrofluorados el diclorodifluorometano, el difluoroetano, el dimetiléter, el isobutano, el n-butano, el propano, el triclorofluorometano. Están presentes preferiblemente en cantidades que van de 15 a 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

[0116] Las composiciones según la invención pueden igualmente comprender además activos adicionales cosméticos y dermatológicos.

[0117] Entre los activos, se pueden citar:

- las vitaminas (A, C, E, K, PP...) y sus derivados o precursores, solos o en mezclas,
- los agentes anti-glicación;
- los agentes calmantes,
- los inhibidores de NO-sintasa;
- los agentes que estimulan la síntesis de macromoléculas dérmicas o epidérmicas y/o que impiden su deterioro;
- los agentes que estimulan la proliferación de los fibroblastos;
- los agentes que estimulan la proliferación de los queratinocitos;
- los agentes relajantes musculares;
- los agentes tensores,
- los agentes matificantes,
- los agentes queratolíticos,
- los agentes descamantes;
- los agentes hidratantes como por ejemplo los polioles tales como la glicerina, el butilenglicol, propilenglicol.
- los agentes antiinflamatorios;

- los agentes que actúan sobre el metabolismo energético de las células,
- los agentes repelentes contra los insectos
- los antagonistas de sustancias P o de CRGP.
- los agentes anti-caída y/o de crecimiento del cabello
- los agentes antiarrugas.

[0118] Por supuesto, el experto en la técnica intentará elegir el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades de manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con las composiciones según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones en cuestión.

[0119] El experto en la materia seleccionará el o dichos activos en función del efecto buscado sobre la piel, los cabellos, las pestañas, las cejas, las uñas.

[0120] La composición podrá comprender además al menos un ingrediente como cargas con efecto difuminado o agentes que favorecen la coloración natural de la piel, para completar el efecto biológico de estos activos o aportar un efecto anti-envejecimiento inmediato visual.

[0121] Para el cuidado y/o el maquillaje de las pieles grasas, el experto en la materia elegirá preferiblemente al menos un activo seleccionado de agentes descamantes, agentes seno-reguladores o anti-seborreicos, agentes astringentes.

OTROS INGREDIENTES ADICIONALES

[0122] La composición podrá comprender además al menos un ingrediente adicional para completar el efecto biológico de estos activos o aportar un efecto inmediato visual; se pueden citar particularmente los agentes matificantes, las cargas con efecto difuminado, los agentes fluorescentes, los agentes que favorecen la coloración naturalmente rosada de la piel y las cargas abrasivas o exfoliantes.

[0123] Para complementar y/o optimizar los efectos aportados por los activos cosméticos y/o dermatológicos citados anteriormente sobre las materias queratínicas, puede ser ventajoso integrar en las composiciones de la invención otros ingredientes adicionales.

[0124] En particular, estos ingredientes adicionales podrán conferir un efecto inmediato visual que será retransmitido por el efecto biológico de los activos citados anteriormente. Podrán también, por una acción mecánica (ej., cargas abrasivas), amplificar el efecto de los activos biológicos citados anteriormente.

[0125] Así, la composición según la invención podrá comprender además al menos un agente seleccionado de los agentes matificantes, las cargas con efecto difuminado, los agentes que favorecen la coloración naturalmente rosada de la piel, las cargas abrasivas o agentes exfoliantes, y sus mezclas.

Agentes matificantes

[0126] Por "agente matificante", se entienden los agentes para hacer la piel visiblemente más mate, menos brillante.

[0127] El efecto matificante del agente y/o de la composición que lo contiene puede particularmente ser evaluado con ayuda de un goniorelectómetro, midiendo la relación R entre la reflexión especular y la reflexión difusa. Un valor de R inferior o igual a 2 se traduce habitualmente en un efecto matificante.

[0128] El agente matificante podrá particularmente ser seleccionado de un almidón de arroz o un almidón de maíz, nombre INCI: ZEA MAYS (CORN) STARCH como en particular el producto vendido bajo el nombre comercial "FARMAL CS 3650 PLUS 036500" por National Starch, la caolinita, el talco, un extracto de semillas de calabaza, las microesferas de celulosa, las fibras vegetales, las fibras sintéticas, en particular de poliamidas, las microesferas de copolímeros acrílicos expandidos, los polvos de poliamidas, los polvos de sílice, los polvos de politetrafluoroetileno, los polvos de resina de silicona, los polvos de polímeros acrílicos, los polvos de cera, los polvos de polietileno, los polvos de organopolisiloxano reticulado elastómero recubiertos de resina de silicona, los polvos compuestos de talco/dióxido de titanio/alúmina/sílice, los polvos de silicatos mixtos amorfos, las partículas de silicato y particularmente de silicato mixto, y sus mezclas.

[0129] Como ejemplos de agentes matificantes, se pueden citar particularmente:

- el almidón de arroz o de maíz, en particular un aluminio almidón octenilsuccinato comercializado con el nombre Dry Flo® por la empresa National Starch,
- la caolinita;
- los sílices;
- el talco;

- un extracto de semillas de calabaza tal y como el comercializado con el nombre Curbilene® por la empresa Indena;
- las microesferas de celulosa tales como las descritas en la solicitud de la patente EP 1 562 562;
- las fibras, tales como las fibras de seda, de algodón, de lana, de lino, de celulosa extraídas particularmente de la madera, de las legumbres o de las algas, de poliamida (Nylon®), de celulosa modificada, de poli-P-fenileno tereftamida, en acrílico, de poliolefina, de vidrio, de sílice, de aramida, de carbono, de Téflon®, de colágeno insoluble, de poliésteres, de policloruro de vinilo o de vinilideno, de alcohol polivinílico, de poliacrilonitrilo, de quitosano, de poliuretano, de polietileno ftalato, las fibras formadas de una mezcla de polímeros, las fibras sintéticas reabsorbibles, y sus mezclas descritas en la solicitud de la patente EP 1 151 742;
- las microesferas de copolímeros acrílicos expandidos tales como las comercializadas por la empresa EXPANCEL bajo las denominaciones EXPANCEL 551®,
- las cargas con efecto óptico tales como las descritas en la solicitud de la patente FR 2 869 796, en particular:
- los polvos de poliamidas (Nylon®), como por ejemplo las partículas de Nylon 12 del tipo Orgasol de Arkema de tamaño medio 10 micrones y de índice de refracción 1,54,
- los polvos de sílice, como por ejemplo Silica beads SB150 de Miyoshi de tamaño medio 5 micrones y de índice de refracción 1,45,
- los polvos de politetrafluoroetileno, como los PTFE ceridust 9205F de Clariant de tamaño medio 8 micrones y de índice de refracción 1,36,
- los polvos de resina de silicona como los Silicon resin Tospearl 145A de GE Silicone de tamaño medio 4,5 micrones y de índice de refracción 1,41,
- los polvos de copolímeros acrílicos, particularmente de poli(met)acrilato de metilo, como las partículas PMMA Jurymer MBI de Nihon Junyoki de tamaño medio 8 micrones y de índice de refracción 1,49, o las partículas Micropearl M100® y F 80 ED® de la empresa Matsumoto Yushi-Seiyaku,
- los polvos de cera como las partículas Paraffin wax microease 114S de micropowders de tamaño medio 7 micrones y de índice de refracción 1,54,
- los polvos de polietileno, particularmente que comprende al menos un copolímero etileno/ácido acrílico, y en particular constituidas por copolímeros etileno/ácido acrílico como las partículas Flobeads EA 209 de Sumitomo (de tamaño medio 10 micrones y de índice de refracción 1,48),
- los polvos de organopolisiloxano reticulado elastómero recubiertos de resina de silicona, particularmente de resina silsesquioxano, como se describe por ejemplo en la patente US 5 538 793. Tales polvos de elastómero son vendidos bajo las denominaciones "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" por la empresa SHIN ETSU, y
- los polvos compuestos por talco/dióxido de titanio/alúmina/sílice como los vendidos con el nombre Coverleaf® AR-80 por la empresa Catalyst & chemicals,
- sus mezclas,
- los compuestos que absorben y/o adsorben el sebo tales como los descritos en la solicitud de la patente FR 2 869 796. Se pueden citar particularmente:
- los polvos de sílice, como por ejemplo las microesferas de sílice porosas vendidas con el nombre "SILICA BEADS SB-700" comercializadas por la empresa MYOSHI, los "SUNSPHERE® H51", "SUNSPHERE® H33", "SUNSPHERE® H53" comercializadas por la empresa ASAHI GLASS; las microesferas de sílice amorfo recubiertas de polidimetilsiloxano vendidas bajo la denominación "SA SUNSPHERE® H-33" y "SA SUNSPHERE® H-53" comercializadas por la empresa ASAHI GLASS;
- los polvos de silicatos mixtos amorfos, particularmente de aluminio y de magnesio, como por ejemplo los comercializados con el nombre "NEUSILIN UFL2" por la empresa Sumitomo.
- los polvos de poliamidas (nylon®), como por ejemplo "ORGASOL® 4000" comercializado por la empresa Arkema, y
- los polvos de polímeros acrílicos, particularmente de polimetacrilato de metilo, como por ejemplo el "COVABEAD® LH85" comercializado por la empresa WACKHERR; de polimetacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol, como por ejemplo el "DOW CORNING 5640 MICROSPONGE® SKIN OIL ADSORBER" comercializado por la empresa DOW CORNING, o el "GANZPEARL® GMP-0820" comercializado por la empresa GANZ CHEMICAL; de polimetacrilato de alilo/dimetacrilato de etilenglicol, como por ejemplo el "POLY-PORE® L200" o el "POLY-PORE® E200" comercializados por la empresa AMCOL; de copolímero dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo, como por ejemplo el "POLYTRAP® 6603" comercializado por la empresa DOW CORNING;
- las partículas de silicato, tal y como el silicato de alúmina;
- las partículas de silicatos mixtos, tales como:
- las partículas de silicato de aluminio y de magnesio, tales como la saponita o silicato de magnesio y de aluminio hidratado con un sulfato de sodio comercializado con el nombre comercial Sumecton® por la empresa Kunimine;
- el complejo silicato de magnesio, hidroxietilcelulosa, aceite de comino negro, aceite de calabaza y fosfolípidos o Matipure® de Lucas Meyer, y
- sus mezclas.

Como agentes matificantes preferidos, se podrá utilizar según la invención un extracto de semillas de calabaza, un almidón de arroz o de maíz, la caolinita, los sílices, el talco, los polvos de poliamidas, los polvos de polietilenos, los polvos de copolímeros acrílicos, las microesferas de copolímeros acrílicos expandidas, las microesferas de resinas de siliconas, las partículas de silicato mixto y sus mezclas.

5

Cargas con efecto difuminado

[0130] Estas cargas pueden ser cualquier material capaces de modificar las líneas de expresión por sus propiedades físicas intrínsecas y de enmascararlas. Estas cargas pueden particularmente modificar las líneas de expresión por un efecto tensor, un efecto de camuflaje o un efecto de difuminación.

10

[0131] Como carga, se pueden ejemplificar los compuestos siguientes:

15

- las micropartículas porosas de sílice como por ejemplo los Silica Beads® SB 150 y SB 700 de Myochi de tamaño medio de 5µm y el SUNSPHERES® serie H de Asahi Glass como los H33, H51 de tamaño 3,5 y 5 µm respectivamente.

20

- las partículas hemisféricas huecas de resinas de siliconas como las NLK 500®, NLK 506® y NLK 510® de Takemoto Oil and Fat, particularmente descritas en la EP-A-1579849,

25

- los polvos de resina de silicona como por ejemplo los SILICON Resin Tospearl® 145 A DE GE silicone de tamaño medio de 4,5µm.

30

- los polvos de copolímeros acrílicos, particularmente de poli(met)acrilato de metilo como por ejemplo las partículas PMMA Jurimer MBI® de Nihon Junyoki de tamaño medio de 8µm, las esferas huecas de PMMA vendidas con el nombre COVABEAD® LH 85 por la empresa Wackherr y las microesferas de vinilideno/acrilonitrilo/metacrilatos de metileno expandido vendidas con el nombre Expancel®.

35

- los polvos de ceras como las partículas Paraffin wax microloase® 114S de Micropowders de tamaño medio de 7µm.
- los polvos de polietilenos particularmente que comprenden al menos un copolímero etileno/ácido acrílico como por ejemplo el FLOBEADS® EA 209 E de Sumimoto de tamaño medio de 10µm.

40

- los polvos de organopolisiloxanos elastoméricos reticulados recubiertos de resina de silicona particularmente de silsesquioxano con el nombre KSP 100®, KSP 101®, KSP 102®, KSP 103®, KSP 104® y KSP 105® por la empresa Shin Etsu.

45

- los polvos compuestos de talco/dióxido o de titanio/alúmina/sílice como por ejemplo los Coverleaf AR 80® de la empresa Catalyst & Chemical.

50

- el talco, la mica, el caolín, la lauril glicina, los polvos de almidón reticulados por el anhídrido octeanil succinato, el nitruro de boro, los polvos de politetrafluoroetileno, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato de hidrogenocarbonato de magnesio, el sulfato de bario, la hidroxiapatita, el silicato de calcio, el dióxido de cerio y las microcápsulas de vidrio o de cerámicas.

55

- las fibras hidrófilas o hidrófobas sintéticas o naturales, minerales u orgánicas tales como las fibras de seda, de algodón, de lana, de lino, de celulosa extraídas particularmente de la madera, las legumbres o las algas, de poliamida (Nylon®), de celulosa modificada, de poli-p-fenileno tereftamida, en acrílico, de poliolefina, de vidrio, de sílice, de aramida, de carbono, de politetrafluoroetileno (Téflon®), de colágeno insoluble, de poliésteres, de policloruro de vinilo o de vinilideno, de alcohol polivinílico, de poli(acrilonitrilo), de quitosano, de poliuretano, de polietileno ftalato, las fibras formadas de una mezcla de polímeros, las fibras sintéticas reabsorbibles, y sus mezclas descritas en la solicitud de la patente EP 1 151 742.

- las siliconas reticuladas elastómeros esféricos como los Trefil E-505C® o E-506 C® de Dow Corning.

- las cargas abrasivas que por efecto mecánico aportan un alisamiento del microrrelieve cutáneo, tales como el sílice abrasivo como por ejemplo Abrasif SP® de Semanez o polvos de nuez o de cáscaras (albaricoque, nuez por ejemplo de Cosmétochem).

[0132] Las cargas que tienen un efecto sobre los signos del envejecimiento se seleccionan particularmente de las micro partículas porosas de sílice, las partículas hemisféricas huecas de siliconas, los polvos de resina de silicona, los polvos de copolímeros acrílicos, los polvos de polietilenos, los polvos de organopolisiloxanos elastoméricos reticulados recubiertos de resina de silicona, los polvos compuestos de talco/dióxido de titanio/alúmina/sílice, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato de hidrogenocarbonato de magnesio, el sulfato de bario, la hidroxiapatita, el silicato de calcio, el dióxido de cerio y las microcápsulas de vidrio o de cerámicas, las fibras de seda, de algodón, y sus mezclas.

[0133] La carga puede ser una carga "soft focus".

60

[0134] Por carga "soft focus" se entiende una carga que además aporta transparencia a la tez y un efecto difuminado. Preferiblemente, las cargas "soft focus" tienen un tamaño medio de las partículas inferior o igual a 15 micrones. Estas partículas pueden ser de cualquier forma y en particular ser esféricas o no esféricas. Más preferiblemente, estas cargas no son esféricas.

65

[0135] Las cargas "soft focus" se pueden seleccionar de los polvos de sílice y silicatos, particularmente de alúmina, los polvos de tipo polimetil metacrilato (PMMA), el talco, los compuestos sílice/TiO₂ o sílice/óxido de zinc, los polvos de

polietileno, los polvos de almidón, los polvos de poliamidas, los polvos de copolímeros estireno/acrílico, los elastómeros de silicona, y sus mezclas.

5 [0136] En particular, se pueden citar el talco de tamaño medio en número inferior o igual a 3 micrones, por ejemplo el talco de tamaño medio en número de 1,8 micrones y particularmente el vendido con el nombre comercial Talc P3® por la empresa Nippon Talc, el polvo de Nylon® 12, particularmente el vendido bajo la denominación Orgasol 2002 Extra D Nat Cos® por la empresa Atochem, las partículas de sílice tratadas en superficie por una cera mineral 1 a 2 % (nombre INCI: hydrated silica (and) paraffin) tales como las comercializadas por la empresa Degussa, las microesferas de sílice amorfo, tales como las vendidas con el nombre Sunsphère por ejemplo de referencia H-53® por la empresa Asahi Glass, y las microesferas de sílice tales como las vendidas con el nombre SB-700® o SB-150® por la empresa Miyoshi, esta lista no es limitativa.

15 [0137] La concentración de estas cargas que tienen un efecto sobre los signos del envejecimiento en las composiciones según la invención pueden estar comprendidas entre 0,1 y 40%, incluso entre 0,1 y 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes que favorecen la coloración naturalmente rosada de la piel

20 [0138] Se pueden citar particularmente:

- un agente autobronceante, es decir un agente que, aplicado sobre la piel, particularmente sobre la cara, permite obtener un efecto de bronceado de apariencia más o menos semejante a la que puede resultar de una exposición prolongada al sol (bronceado natural) o bajo una lámpara UV;
- 25 - un agente de coloración adicional, es decir cualquier compuesto que tenga una afinidad particular para la piel que le permita conferir a la misma una coloración durable, no cubriente (a saber sin tendencia a opacar la piel) y que no se elimina ni con agua ni con ayuda de un solvente, y que resiste a la vez el rozamiento y el lavado por una solución con los tensioactivos. Tal coloración durable se distingue por lo tanto de la coloración superficial y momentánea aportada por ejemplo por un pigmento de maquillaje; y sus mezclas.

30 [0139] Como ejemplos de agentes autobronceantes, se pueden citar particularmente:

- la dihidroxiacetona (DHA),
- la eritrolosa, y
- la asociación de un sistema catalítico formado por:
- 35 sales y óxidos de manganeso y/o de zinc, e hidrogenocarbonatos alcalinos y/o alcalinotérreos.

40 [0140] Los agentes autobronceantes se seleccionan habitualmente de los compuestos mono o policarbonilados tales como por ejemplo la isantina, el aloxano, la ninhidrina, el gliceraldehído, el aldehído mesotártrico, el glutaraldehído, la eritrolosa, los derivados de pirazolin-4,5-diones tales como los descritos en la solicitud de la patente FR 2 466 492 y WO 97/35842, la dihidroxiacetona (DHA), los derivados de 4,4-dihidroxi-pirazolin-5-onas tales como los descritos en la solicitud de la patente EP 903 342. Se utilizará preferiblemente la DHA.

45 [0141] La DHA se puede utilizar en forma libre y/o encapsulada por ejemplo en vesículas lipídicas tales y como los liposomas, particularmente los descritos en la solicitud WO 97/25970.

[0142] En general, el autobronceante está presente en una cantidad que va de 0,01 a 20 % en peso, y preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 % del peso total de la composición.

50 [0143] Se pueden también utilizar otros colorantes que permitan modificar el color producido por el agente autobronceante.

[0144] Estos colorantes se pueden seleccionar de los colorantes directos sintéticos o naturales.

55 [0145] Estos colorantes se pueden seleccionar por ejemplo de los colorantes rojos o naranjas del tipo fluorano tales como los descritos en la solicitud de la patente FR2840806. Se pueden citar, por ejemplo, los colorantes siguientes:

- la tetrabromofluoresceína o eosina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45380 o Red 21
- la floxina B conocida bajo el nombre CTFA: CI 45410 o Red 27
- 60 - la diiodofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45425 o Orange 10;
- la dibromofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45370 o Orange 5.
- la sal de sodio de la tetrabromofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45380 (Na salt) o Red 22
- la sal de sodio de la floxina B conocida bajo el nombre CTFA: CI 45410 (Na salt) o Red 28
- 65 - la sal de sodio de la diiodofluoresceína conocida bajo el nombre CTFA: CI 45425 (Na salt) o Orange 11;

- la eritrosina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45430 o Acid Red 51.
- la floxina conocida bajo el nombre CTFA: CI 45405 o Acid Red 98.

[0146] Estos colorantes pueden se pueden elegir igualmente de los antraquinones, el caramelo, el carmín, el negro de carbón, los azules azules, el metoxaleno, el trioxaleno, el guajazuleno, el chamuzuleno, la rosa de bengala, la cosina 10B, la cianosina, la dafinina.

[0147] Estos colorantes se pueden elegir igualmente de los derivados indólicos como los monohidroxiindoles tales como los descritos en la patente FR2651126 (ej.: 4-, 5-, 6- o 7-hidroxiindol) o los di-hidroxiindoles tales como descritos en la patente EP-B-0425324 (ej.: 5,6-dihidroxiindol, 2-metil 5,6-dihidroxiindol, 3-metil 5,6-dihidroxiindol, 2,3-dimetil 5,6-dihidroxiindol);

Cargas abrasivas o agentes exfoliantes

[0148] Como agentes exfoliantes utilizables en composiciones enjuagadas según la invención, se pueden citar por ejemplo partículas exfoliantes o de exfoliación de origen mineral, vegetal u orgánico. Así, se pueden utilizar por ejemplo bolas o polvo de polietileno, polvo de nylon, polvo de policloruro de vinilo, piedra pómez, triturados de hueso de albaricoque o de cáscaras de nuez, serrín de madera, bolas de vidrio, alúmina y sus mezclas. Se pueden citar también Exfogreen® de Solabia (extracto de bambú), extractos de achenos de fresas (Akenes de fraise de Greentech), polvo de hueso de melocotón, el polvo de hueso de albaricoque, y finalmente en el dominio de los polvos vegetales con efecto abrasivo, citamos el polvo de semilla de arándano (cranberry).

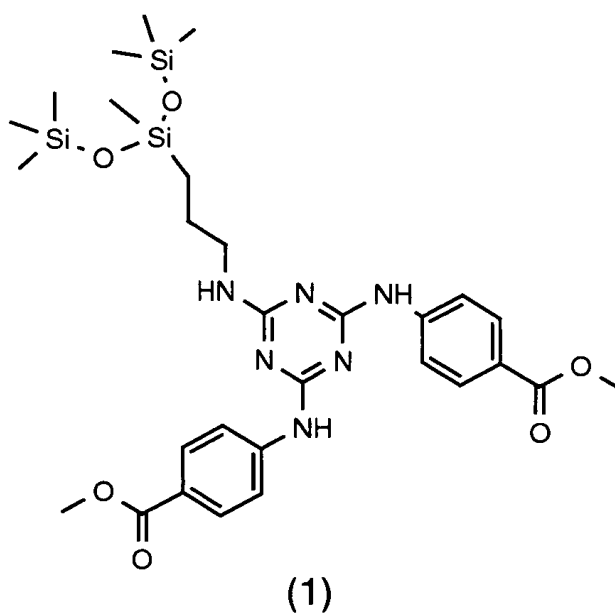
[0149] Como cargas abrasivas o agentes exfoliantes preferidos según la invención, cabe citar el polvo de huesos de melocotón, el polvo de huesos de albaricoque, el polvo de pepitas de arándanos, los extractos de achenos de fresa, los extractos de bambú.

[0150] Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin presentar un carácter limitativo. En estos ejemplos, las cantidades de los ingredientes de las composiciones son datos en % ponderal con respecto al peso total de la composición.

I/ EJEMPLOS DE SÍNTESIS DE TRIAZINAS DE LA FÓRMULA (III):

Ejemplo 1: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de metilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametilo-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 1):

[0151]



[0152] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se introduce sucesivamente el para-aminobenzoato de metilo (9,2 g, 0,0609 mol), 2-butanona (40 ml) y carbonato de potasio (4,21 g) disuelto en 57 ml de agua. Se enfría a 0-5°C y se introduce gota a gota en 1 hora el cloruro de cianurilo (5,61 g, 0,0304 mol) disuelto en 88 ml de 2-butanona. Se calienta a 70°C durante 6 horas; el 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de metilo)-6-cloro-s-triazina formado no es aislado.

[0153] A la mezcla reactiva, se agrega 2,56 g de bicarbonato sódico, luego se añade gota a gota en 1 hora el amino-1[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (8,51 g, 0,0304 mol). Después del enfriamiento, se separan las 2 fases y se lava la fase orgánica con agua y se seca. Se elimina la 2-butanona bajo presión reducida. La pasta obtenida se purifica pasando por columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 8:2). Se recupera así las fracciones propias del derivado del ejemplo 1 (3,53 g, rendimiento: 18%) en forma de un polvo beige:

Punto de fusión: 144-145°C,

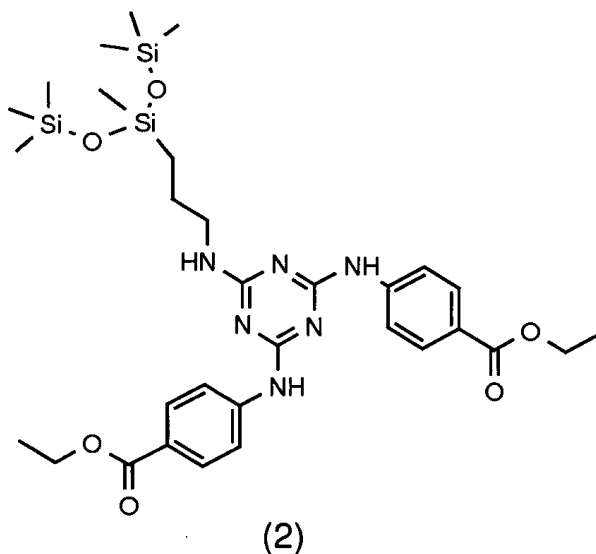
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1268.

10

Ejemplo 2: preparación del 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de etilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 1):

15

[0154]



20

[0155] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se introduce sucesivamente el para-aminobenzoato de etilo (6,05 g, 0,0366 mol), la 2-butanona (30 ml) y el carbonato de potasio (2,53 g) se disuelve en 38 ml de agua. Se enfría a 0-5°C y se introduce gota a gota en 1 hora el cloruro de cianurilo (3,38 g, 0, 0,183 mol) disuelto en 68 ml de 2-butanona. Se calienta a 70°C durante 6 horas; la 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de etilo)-6-cloro-s-triazina formada no se aísla y es puesta en reacción en la etapa siguiente.

25

[0156] A la mezcla reactiva, se agrega 1,54 g de bicarbonato sódico, luego se añade gota a gota en 1 hora el amino-1[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (5,12 g, 0,0183 mol). Se mantiene a 70°C durante 4 horas. Después del enfriamiento, se separan las 2 fases y se lava la fase orgánica con el agua y se seca. Se elimina la 2-butanona bajo presión reducida. La pasta obtenida se cristaliza en el heptano. Se obtiene así el producto del ejemplo 2 (8,8 g, rendimiento 70%) en forma de cristales beige claro:

30

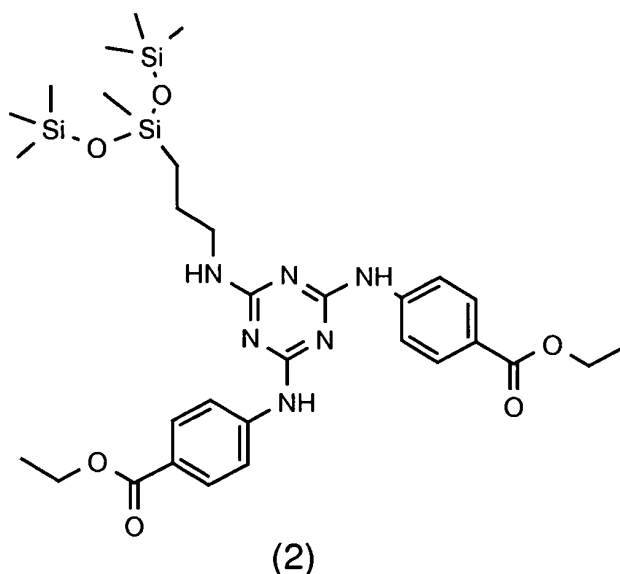
Punto de fusión: 134-135°C,

UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1186.

35

Ejemplo 3: preparación del 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de etilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 2):

[0157]



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

- 5 [0158] A una solución de cloruro de cianurilo (25 g, 0,135 mol) en 250 ml de acetona, se agrega gota a gota a 0°C el amino-1[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]-3-propano (41,7 g, 0,149 mol) y una solución de bicarbonato sódico (11,4 g, 0,135 mol) en 120 ml de agua de tal manera que el pH se sitúe entre 3 y 6,5. Tras la introducción, el pH es de 6,5. La agitación se mantiene a continuación durante 1 hora 30 minutos a 10°C, luego se deja a temperatura de laboratorio. El precipitado formado es filtrado, lavado con agua, escurrido y secado. Se obtiene 55,2 g (rendimiento: 95%) del derivado esperado en forma de un polvo blanco (Pf: 59°C).
- 10

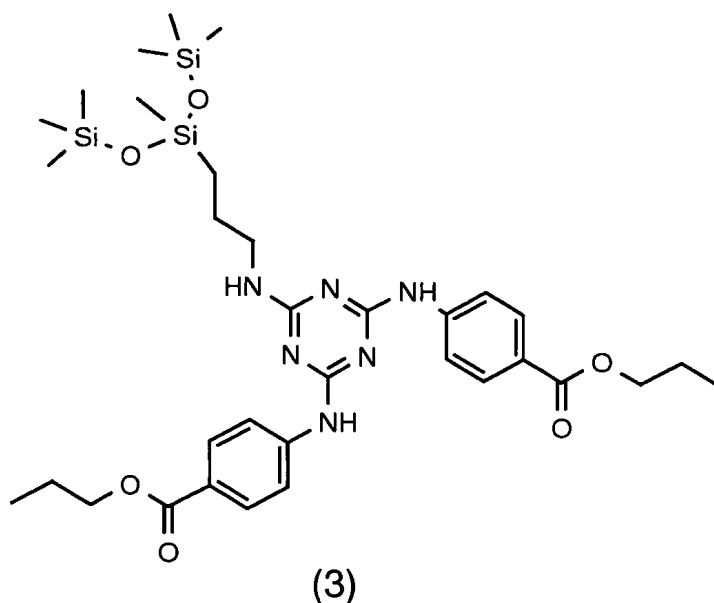
Segunda etapa: preparación del compuesto (2):

- 15 [0159] La mezcla del producto precedente (2,1 g, 0,005 mol) y de para-amino benzoato de etilo (1,65 g, 0,01 mol) en suspensión en 20 ml de tolueno se calienta a reflujo durante 1 hora 30 minutos. Se enfría y se agrega a la resina obtenida del heptano caliente. Después de la trituración, filtración y secado, se obtiene 2,3 g (rendimiento: 67%) del derivado del ejemplo 3 en forma de un polvo blanco:

- 20 Punto de fusión: 126-128°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ = 1147.

Ejemplo 4: preparación de la 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de n-propilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 2):

- 25 [0160]

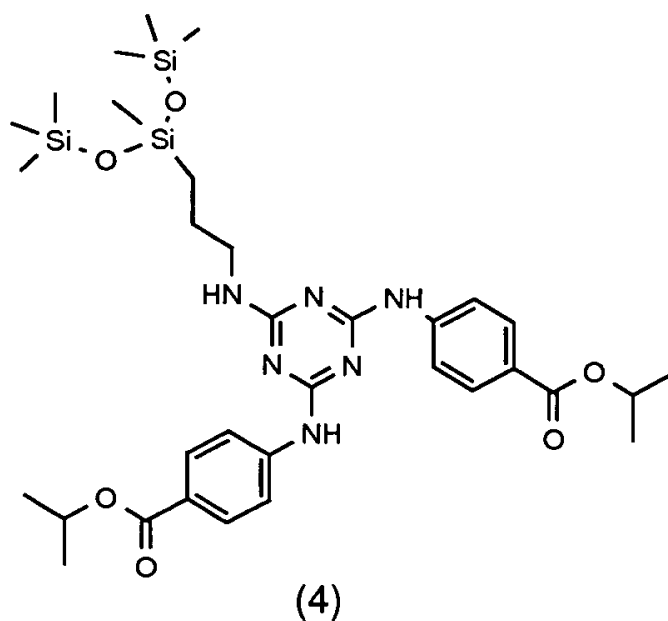


[0161] Se introduce en un reactor el para-aminobenzoato de n-propilo (3,35 g, 0,0187 mol) disuelto en 15 ml de etilo. Se agrega 1,5 ml de piridina disuelta en 10 ml de etilo. Se calienta la mezcla reactiva a 70°C bajo atmósfera de argón luego se agrega el producto de la primera etapa del ejemplo 3 (4 g, 0,0094 mol). Se deja a 70°C durante 2 horas. La solución rojo oscuro se enfría y se lava con soluciones saturada en cloruro de sodio, luego al agua. Después del secado de la fase orgánica, la pasta obtenida se cristaliza en el heptano. Se obtiene así el producto del ejemplo 4 (2,3 g, rendimiento: 34%) en forma de cristales beige claro:

Punto de fusión: 109-110°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%} = 1228$.

Ejemplo 5: preparación de la 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de isopropilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina (vía II):

[0162]



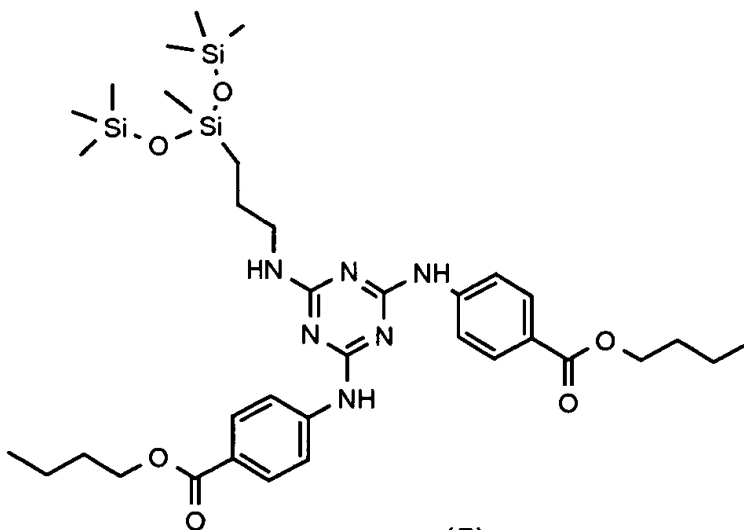
[0163] Se introduce en un reactor el para-aminobenzoato de isopropilo (10,05 g, 0,0561 mol) disuelto en 40 ml de etilo. Se le agrega 4,54 ml de piridina disuelta en 15 ml de etilo. Se calienta la mezcla reactiva a 70°C bajo atmósfera de argón luego se agrega el producto de la primera etapa del ejemplo 3 (12 g, 0,0281 mol). Se deja a 70°C durante 2 horas. La solución rojo oscuro se enfría y se lava con soluciones saturada en cloruro de sodio, luego al agua. Después del secado de la fase orgánica, la pasta obtenida se purifica por cromatografía sobre columna de sílice (eluyente:

Heptano/EtOAc 8 :2) cristalizada en el heptano. Se obtiene así el producto del ejemplo 5 (10,8 g, rendimiento: 54%) en forma de polvo beige claro:

Punto de fusión: 68-70°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%} = 1155$.

Ejemplo 6: preparación del 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de n-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina (vía II):

[0164]



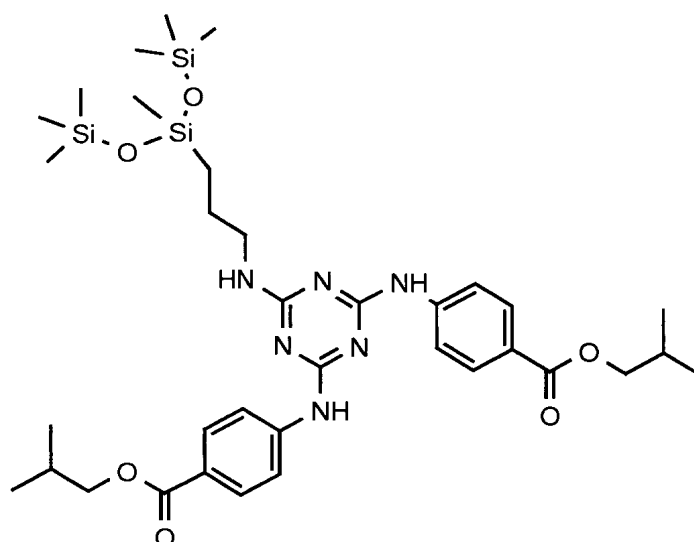
(5)

[0165] Bajo burbujeo de nitrógeno, el producto obtenido en la primera etapa del ejemplo 3 (16,74 g, 0,0391 mol), el para-amino benzoato de n-butilo (15 g, 0,0776 mol) y del carbonato de potasio (5,36 g, 0,0388 mol) se ponen en suspensión en 170 ml de tolueno y se calientan a reflujo durante 1 hora 20 minutos. Se enfría la mezcla reactiva y se le agrega 150 ml de diclorometano. Los minerales son filtrados. El filtrado se lava con agua bicarbonatada luego 2 veces con agua. Se obtiene después del secado de la fase orgánica y evaporación de los solventes un polvo blanco. Después de recristalización en una mezcla EtOAc/Heptano 1:15, se obtiene 20,1 g (rendimiento: 69%) del derivado del ejemplo 6 en forma de un polvo blanco:

Punto de fusión: 111-113°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 312 nm, $E_{1\%} = 1360$.

Ejemplo 7: preparación del 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de isobutilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino}-s-triazina (vía 1):

[0166]



(6)

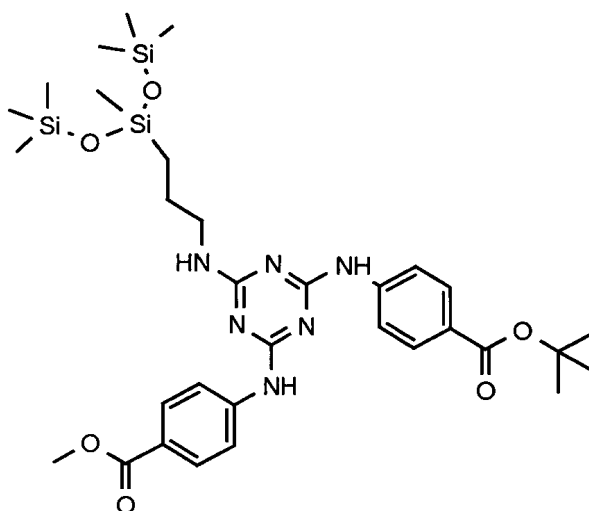
[0167] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se introduce sucesivamente el para-aminobenzoato de isobutilo (10,39 g, 0,0538 mol), la 2-butanona (72 ml) y el carbonato de potasio (3,72 g) disuelto en 57 ml de agua. Se enfría a 0-5°C e introducido gota a gota en 1 hora y 30 minutos el cloruro de cianurilo (4,96 g, 0,0269 mol) disuelto en 68 ml de 2-butanona. Se calienta a 70°C durante 17 horas; la 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de isobutilo)-6-cloro-s-triazina formada no es aislada.

[0168] A la mezcla reactiva, se agrega 2,26 g de bicarbonato sódico, luego se añade gota a gota en 1 hora el producto de la primera etapa del ejemplo 2 bis (7,52 g, 0,0269 mol). Después del enfriamiento, se separan las 2 fases y se lava la fase orgánica con el agua y se seca. Se elimina la 2-butanona bajo presión reducida. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 8:2). Se obtiene así el producto del ejemplo 7 (5,2 g, rendimiento 26%) en forma de cristales beige claro:

Punto de fusión: 66-67°C,
UV (Etanol): $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 1150$.

Ejemplo 8: preparación del 2-(4'-ilamino benzoato de metilo)-4-(4"-ilamino benzoato de tertio-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 1 modificada):

[0169]



(7)

[0170] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se solubiliza el para-aminobenzoato de tert-butilo (1 g, 0,00517 mol) en 10 ml de etilo. Se le agrega la piridina (836 μl) disuelta en 5 ml de etilo. Se calienta a 70°C y se añade gota a gota en 30

5 minutos una solución del derivado de la primera etapa del ejemplo 2 bis (2,21 g, 0,00517 mol) en 15 ml de etilo. Se deja a 70°C durante 2 horas y se agrega a continuación una solución de para-aminobenzoato (0,98 g, 0,00517 mol) disuelto en 5 ml de etilo. Se sigue calentando a 70°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio, luego agua y se seca. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 8 :2). Se obtiene así el producto del ejemplo 8 (1,52 g, rendimiento 30%) en forma de cristales beige claro:

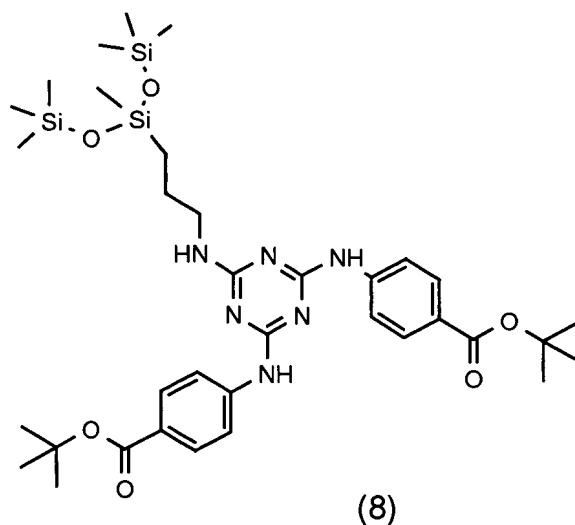
Punto de fusión: 111-113°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1425.

10

Ejemplo 9: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de tert-butilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxil]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 2):

15 [0171]

15



[0172] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se solubiliza el para-aminobenzoato de tert-butilo (3,62 g, 0,00189 mol) en 15 ml de etilo. Se le agrega la piridina (1,5 ml) disuelta en 10 ml de etilo. Se calienta a 70°C y se añade gota a gota en 30 minutos una solución del derivado de la primera etapa del ejemplo 3 (4 g, 0,00936 mol) en 15 ml de etilo. Se deja a 70°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio, luego agua y se seca. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 8 :2). Se obtienen así las fracciones propias del producto del ejemplo 9 (3,94 g, rendimiento 42%) en forma de un polvo blanco:

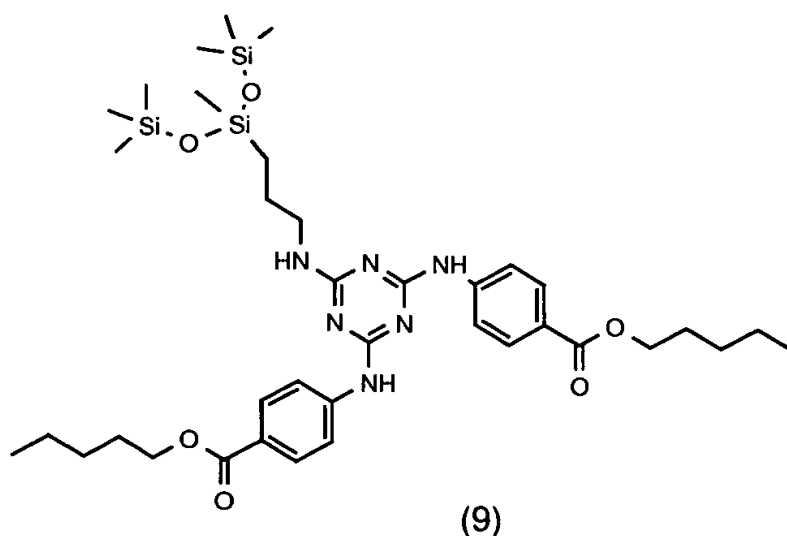
25

Punto de fusión: 78-79°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1321.

Ejemplo 10: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de n-pentilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxil]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía 1):

30

[0173]

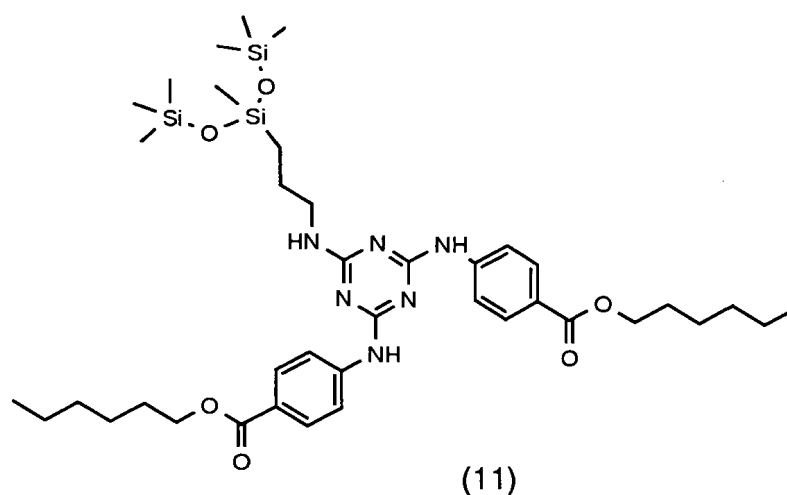


[0174] En un reactor con burbujeo de nitrógeno, se introduce sucesivamente el para-aminobenzoato de n-pentilo (40 g, 0,0193 mol), la 2-butanona (200 ml) y el carbonato de potasio (13,34 g) disuelto en 116 ml de agua. Se enfría a 0-5°C y se introduce gota a gota en 1 hora y 30 minutos el cloruro de cianurilo (17,8 g, 0,0965 mol) disuelto en 68 ml de 2-butanona. Se calienta a 70°C durante 17 horas; la 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de n-pentilo)-6-cloro-s-triazina formada no es aislada. A la mezcla reactiva, se agrega 8,11 g de bicarbonato sódico, luego se añade gota a gota en 1 hora el producto de la primera etapa del ejemplo 2 bis (27 g, 0,00965 mol). Se mantiene el calentamiento a 70°C durante 4 horas. Después del enfriamiento, se separan las 2 fases y se lava la fase orgánica con agua y se seca. Se elimina la 2-butanona bajo presión reducida. El sólido amarillo anaranjado obtenido es cromatografiado sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 9 :1). Se obtiene así el producto del ejemplo 10 (3,79 g, rendimiento 51%) en forma de cristales beige claro:

Punto de fusión: 94-95°C,
 UV (Etanol): $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 1265$.

Ejemplo 11: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de n-hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino)-s-triazina (vía 2):

[0175]

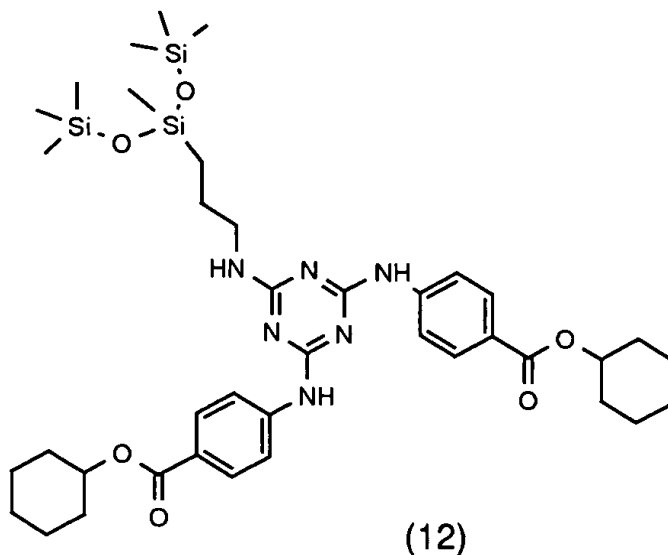


[0176] En un reactor bajo burbujeo de argón, se solubiliza el para-aminobenzoato de n-hexilo (19,32 g, 0,0904 mol) en 50 ml de etilo. Se le agrega la piridina (7,3 ml) disuelta en 15 ml de etilo. Se calienta a 70°C y se añade gota a gota en 30 minutos una solución del derivado de la primera etapa del ejemplo 3 (19,32 g, 0,0452 mol) en 50 ml de etilo. Se deja a 70°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio, luego agua y se seca. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 9 :1). Se obtienen así las fracciones propias del producto del ejemplo 11 (12,4 g, rendimiento 34%) en forma de un polvo blanco:

Punto de fusión: 40-41 °C,
 UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1371.

5 **Ejemplo 12: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de ciclohexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía II):**

[0177]



10

15

[0178] En un reactor bajo burbujeo de argón, se solubiliza el para-aminobenzoato de ciclohexilo (20 g, 0,0912 mol) en 50 ml de etilo. Se le agrega la piridina (7,4 ml) disuelta en 15 ml de etilo. Se calienta a 70°C y se añade gota a gota en 30 minutos una solución del derivado de la primera etapa del ejemplo 3 (19,5 g, 0,0456 mol) en 50 ml de etilo. Se deja a 70°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio, luego agua y se seca. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 8:2). Se obtienen así las fracciones propias del producto del ejemplo 12 (31,8 g, rendimiento 82%) en forma de un polvo beige:

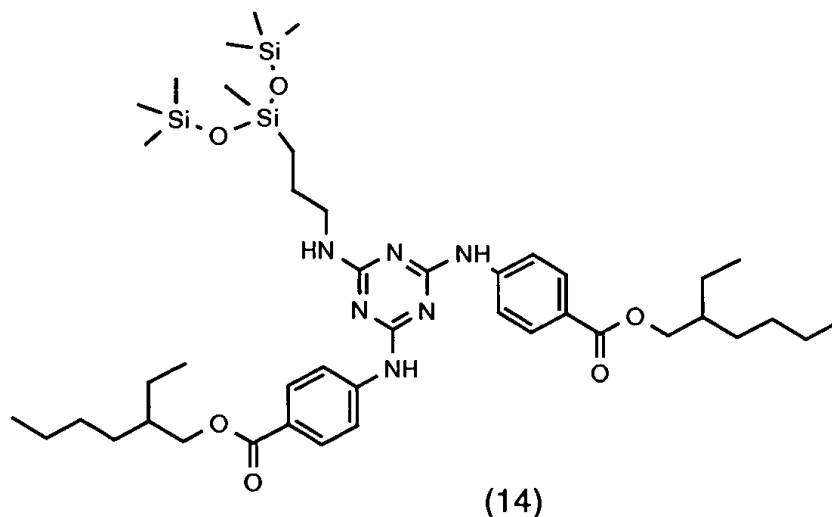
20

Punto de fusión: 74-75°C,
 UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1412.

25

Ejemplo 13: preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de ciclohexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía II):

[0179]

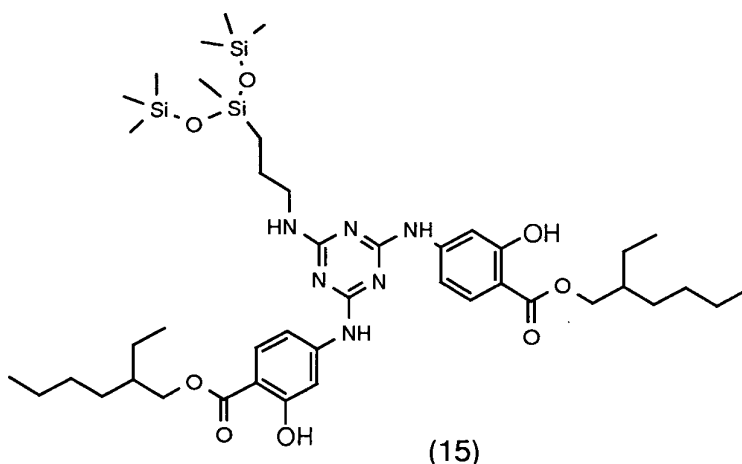


[0180] En un reactor bajo burbujeo de argón, se solubiliza el para-aminobenzoato de 2-etil hexilo (20 g, 0,0802 mol) en 50 ml de etilo. Se le agrega la piridina (6,5 ml) disuelta en 15 ml de etilo. Se calienta a 70°C y se añade gota a gota en 30 minutos una solución del derivado de la primera etapa del ejemplo 3 (17,2 g, 0,0401 mol) en 50 ml de etilo. Se deja a 70°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se lava la fase orgánica con una solución saturada de cloruro de sodio, luego agua y se seca. La pasta obtenida es cromatografiada sobre columna de sílice (eluyente: heptano / EtOAc 8:2). Se obtienen así las fracciones propias del producto del ejemplo 13 (14,4 g, rendimiento 42%) en forma de una cera marrón pálido:

UV (Etanol): $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 1450$.

Ejemplo 14: preparación del 2,4-bis(2'-hidroxi-4'-diilamino benzoato de etilo-2-hexilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (vía II):

[0181]



[0182] Bajo burbujeo de nitrógeno, una mezcla de 2-hidroxi-4-aminobenzoate de etilo-2-hexilo (1,4 g, 5,57x10⁻³ mol) y del producto de la primera etapa del ejemplo 3 (1,19 g, 2,78x10⁻³ mol) en 10 ml de tolueno se calienta a reflujo durante 5 horas. Se enfría y se evapora el solvente. El residuo es cromatografiado sobre columna de sílice (eluyente: Heptano/EtOAc 9/1). Se obtiene 1,58 g (rendimiento: 64%) de las fracciones propias del derivado del ejemplo 14 en forma de una pasta blanca:

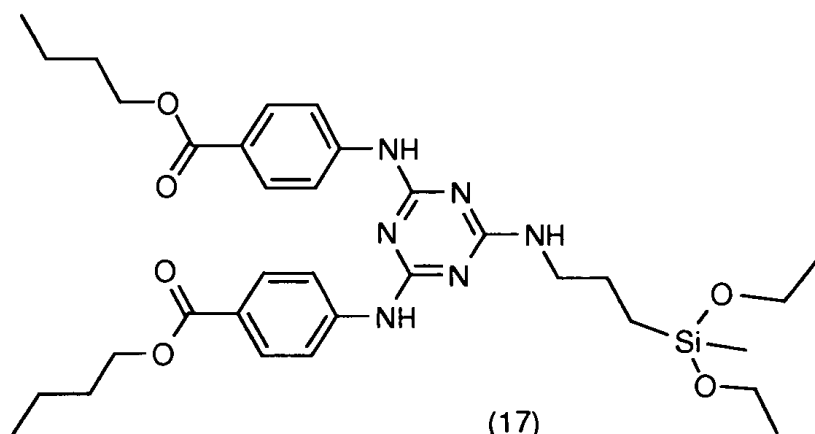
UV (Etanol):

$\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 480$

$\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 709$.

Ejemplo 15: preparación de butil 4-[[4-[[4-(butoxicarbonil)fenil]amino]-6-[[3-[[diethoxy(metil)silil]propil]amino]-1,3,5-triazin-2-il]amino]benzoato (vía II):

[0183]



Primera etapa: preparación del 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina:

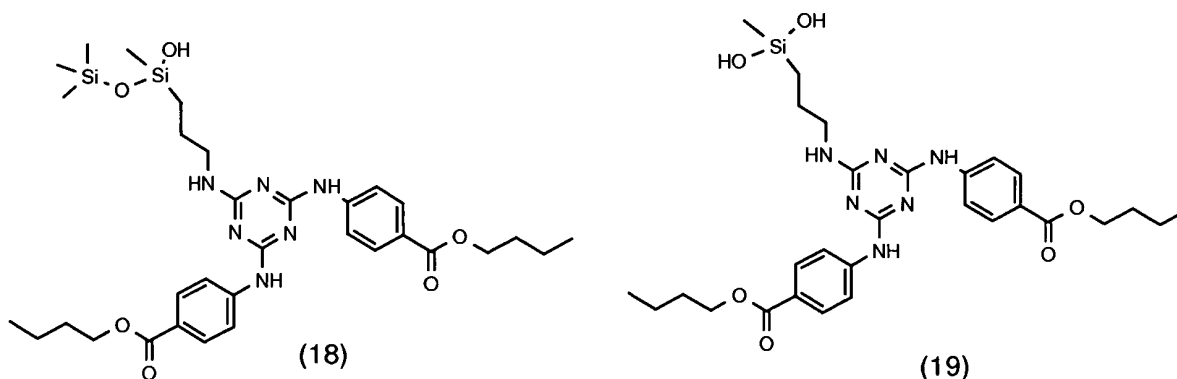
[0184] A una solución de cloruro de cianurilo (54,36 g, 0,295 mol) en 500 ml de dioxano y 50 ml de agua, se agrega gota a gota a 5°C simultáneamente el para-amino benzoato de n-butilo (113,94 g, 0,59 mol) y una solución de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 mol) en 50 ml de agua de tal manera que el pH se sitúa entre 3 y 6,5. Se mantiene durante 1 hora 30 minutos a 5°C. Un precipitado se forma en el medio que corresponde a la s-triazina monosustituida. Se calienta progresivamente a 70°C y se agrega el segundo equivalente de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 mol) en 50 ml de agua. La agitación es a continuación mantenida 5 horas a 70°C. Se enfría y se filtra la mezcla reactiva. El precipitado formado se lava con agua, se escurre y se seca. Después de la recrystalización en del dioxano/agua, se obtiene después del secado al vacío 52,5 g (rendimiento: 36%) del primer chorro de recrystalización de 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina en forma de un polvo blanco.

[0185] Bajo burbujeo de nitrógeno, la mezcla heterogénea del producto de la primera etapa del ejemplo (20 g, 0,04 mol) y de aminopropil dietoxi metil silano (15,37 g, 0,08 mol) se calienta progresivamente hasta 70°C. Al cabo de una hora, se enfría, se agrega el diclorometano y se lava la fase orgánica 3 veces con agua. Se obtiene después del secado de la fase orgánica y la evaporación de los solventes luego por una recrystalización en el heptano 21 g (rendimiento 80%) de un sólido blanco del derivado del ejemplo 15:

UV (Etanol): λ_{\max} = 311 nm, $E_{1\%}$ = 1197.

Ejemplos 16 y 17: preparación de los derivados: butil 4-([4-([4-(butoxicarbonil)fenil]amino)-6-([3-(1-hidroxi-1,3,3,3-tetrametildisiloxanil)propil]amino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]benzoato y dibutil 4,4'-([6-([3-dihidroxi(metil)silil]propil]amino)-1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino)dibenzoato (obtenidos por tratamiento ácido del derivado del ejemplo 5):

[0186]

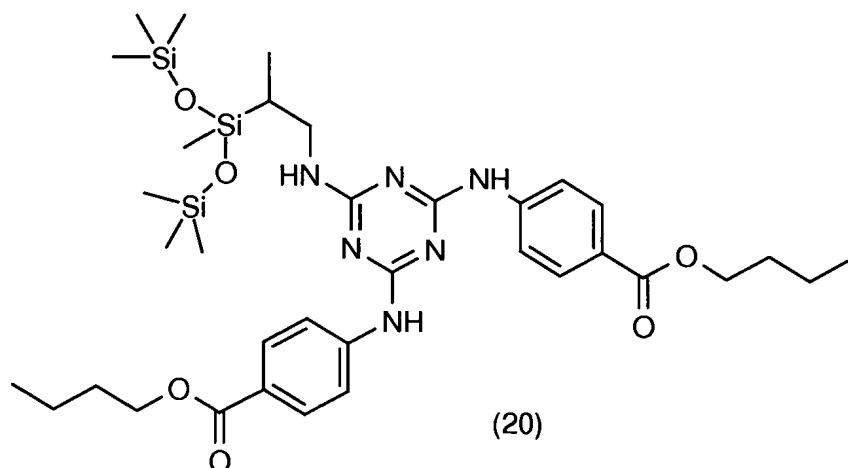


[0187] Al derivado del ejemplo 5 (10 g, 0,013 mol) solubilizado en 500 ml de la mezcla etanol/isopropanol en la proporción 80:20, se agrega 160 ml de ácido clorhídrico 0,1 N y 340 ml de la mezcla etanol/Isopropanol en la proporción 80:20. Se deja bajo agitación a temperatura de laboratorio durante 5 horas. Esta solución se neutraliza con sosa a 0,4% hasta un pH de 7. Se le agrega 1 litro de agua y la solución es liofilizada. Los lotes liofilizados se juntan para dar 6,5 g de un polvo beige claro que contiene en porcentajes relativos por HPLC aproximadamente 28% del derivado del ejemplo 18 y aproximadamente 10% del derivado del ejemplo 19. Este polvo ha sido fraccionado por cromatografía de partición centrífuga (con sistemas bifásicos compuestos de heptano, de etilo, de metanol y de agua en diferentes proporciones) para dar 0,58 g del derivado del ejemplo 16 en forma de polvo blanco:

UV (Etanol): λ_{\max} = 312 nm, $E_{1\%}$ = 1228
y 0,42g del derivado del ejemplo 17 en forma de un polvo blanco.

Ejemplo 18: preparación de butil 4-([4-([4-(butoxicarbonil)fenil]amino)-6-([2-(1,3,3,3-tetrametil-1-([trimetilsilil]oxi]disiloxanil)propil]amino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]benzoato:

[0188]



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

5

[0189] A una solución de cloruro de cianurilo (32,5 g, 0,176 mol) en 180 ml de acetona, se agrega gota a gota a 0°C una mezcla 15/85 de 2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propan-1-amina y de 3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propan-1-amina (49,3 g, 0,176 mol) y una solución de bicarbonato sódico (14,8 g, 0,176 mol) en 210 ml de agua de tal manera que el pH se sitúa entre 4 y 5,8. Al final de la introducción, el pH es de 5,3. La agitación se mantiene a continuación durante 1 hora 30 minutos a 10°C, luego se deja a temperatura de laboratorio. El precipitado formado es filtrado, lavado con agua, escurrido y secado. Se obtiene 72,4 g (rendimiento: 96%) de los derivados isómeros en la proporción 15/85 en forma de un polvo blanco (Pf: 59°C). 20 G de esta mezcla ha sido fraccionado por cromatografía de partición centrífuga (sistema bifásico: Heptano/Acetonitrilo/Agua 50:49:1) para dar 2,0 g de 4,6-dicloro-N-(2-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)-1,3,5-triazin-2-amina usada tal cual en la etapa siguiente:

15

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 20:

20

[0190] El producto precedente (2 g, 0,0047 mol) se solubiliza en 18 ml de tolueno. Se le agrega la piridina (0,8 ml, 0,009 mol) y el para-amino benzoato de n-butilo (1,8 g, 0,009 mol). Se calienta a 70°C bajo agitación durante 3 horas. Se enfría y se vierte la solución sobre una cama de sílice y se enjuaga la pasta con 80 ml de tolueno. Después de la evaporación del solvente, el sólido beige marrón obtenido se cristaliza en 30 ml de heptano. Se obtiene así 2,2g (rendimiento 63%) del derivado del ejemplo 18 en forma de un polvo beige claro:

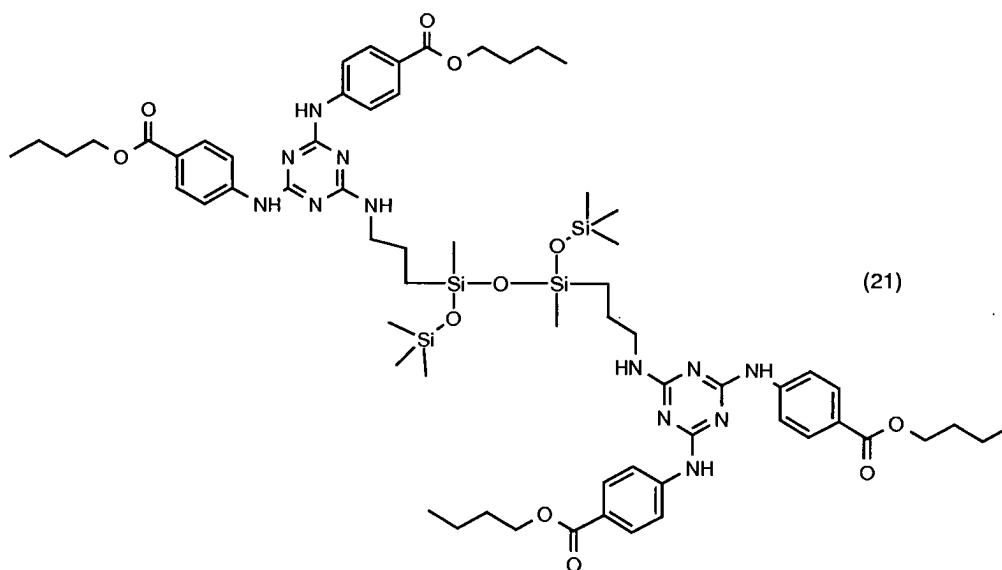
25

Punto de fusión: 149-151°C,
UV (Etanol): λ_{\max} = 312 nm, $E_{1\%} = 955$.

Ejemplo 19: preparación del compuesto (21):

30

[0191]

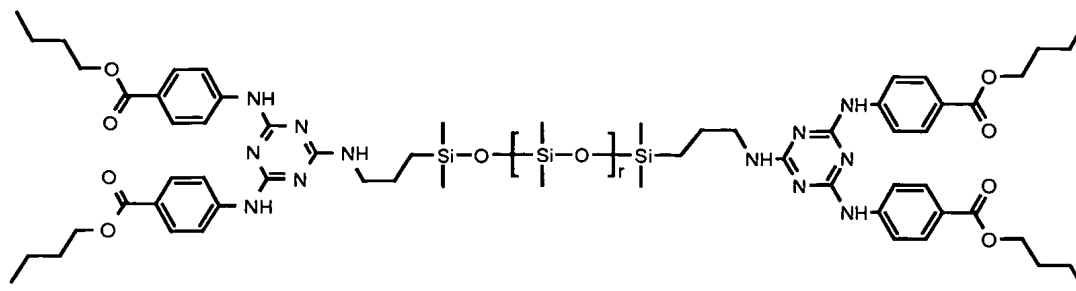


[0192] Al derivado del ejemplo 5 (1 g, 0,0013 mol) solubilizado en 50 ml de la mezcla etanol/isopropanol en la proporción 80:20, se agrega 25 ml de ácido clorhídrico 1N. Se deja bajo agitación a temperatura de laboratorio durante 4 horas. Esta solución se neutraliza con sosa a 35% hasta un pH de 7. Los solventes se evaporan al vacío. Se obtiene 0,8g de un polvo beige claro que contiene en porcentaje relativo por HPLC aproximadamente 37% del derivado del ejemplo 21. Este polvo ha sido fraccionado por cromatografía de partición centrífuga (con sistema bifásico compuestos de heptano, de etilo, de metanol y de agua) para dar 0,18g del derivado del ejemplo 19 en forma de un polvo blanco:

UV (Etanol): $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 1109$.

Ejemplo 20: preparación del compuesto (22):

[0193]



(22) $r \text{ stat} = 8,1$

Primera etapa: preparación del 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina:

[0194] A una solución de cloruro de cianurilo (54,36 g, 0,295 mol) en 500 ml de dioxano y 50 ml de agua, se agrega gota a gota a 5°C simultáneamente el para-amino benzoato de n-butilo (113,94 g, 0,59 mol) y una solución de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 mol) en 50 ml de agua de tal manera que el pH se sitúe entre 3 y 6,5. Se mantiene durante 1 hora 30 minutos a 5°C. Un precipitado se forma en el medio que corresponde a la s-triazina monosustituida. Se calienta progresivamente a 70°C y se agrega el segundo equivalente de carbonato de potasio (40,68 g, 0,295 mol) en 50 ml de agua. La agitación es a continuación mantenida 5 horas a 70°C. Se enfría y se filtra la mezcla reactiva. El precipitado formado se lava con agua, se escurre y se seca. Después de la recristalización en dioxano/agua, se obtiene después del secado al vacío 52,5 g (rendimiento: 36%) del primer chorro de recristalización de 2,4-bis-(4'-diilamino benzoato de n-butilo)-6-cloro-s-triazina en forma de un polvo blanco.

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo 20:

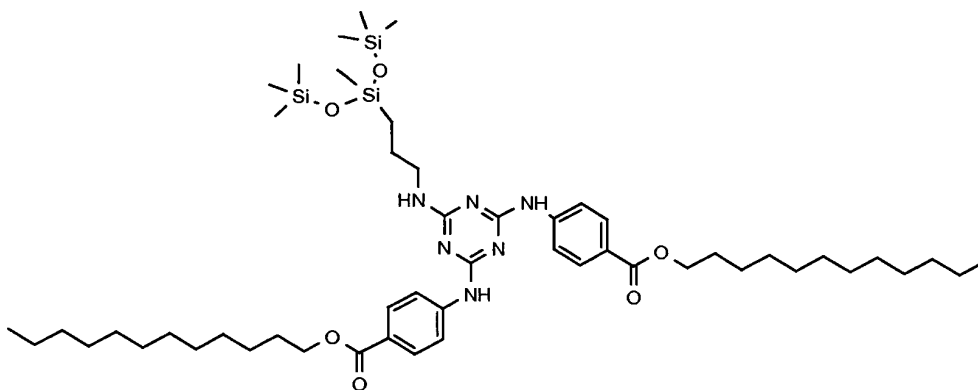
[0195] Bajo burbujeo de nitrógeno, una mezcla del producto precedente (2 g, 4×10^{-3} mol), de aminopropil terminado poldimetilsiloxano (DMS-A-11 de Gelest) (2,13 g, 2×10^{-3} mol) y de piridina (0,32 ml, 4×10^{-3} mol) en 40 ml de tolueno se calienta a 70°C durante 5 horas. Se enfría, se agrega el diclorometano y se lava la fase orgánica 3 veces con agua. Se obtiene después del secado de la fase orgánica y evaporación de los solventes un aceite marrón. Después del tratamiento en negro en el etanol caliente y filtración sobre Celita, se obtiene 3,3 g (rendimiento: 70%) del derivado del ejemplo 20 en forma de una goma marrón claro:

UV (Etanol): $\lambda_{\max} = 311$ nm, $E_{1\%} = 916$.

10 II / Síntesis del ejemplo comparativo (A): preparación de 2,4-bis(4'-diilamino benzoato de dodecilo)-6-[[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil-3-ilamino]-s-triazina (según la vía 1+2):

[0196]

15



(A)

Primera etapa: preparación del para-aminobenzoato de dodecilo:

[0197] Una mezcla de para-aminobenzoato de etilo (33,8 g, mol), de n-dodecanol (114,84 ml, mol), de catalizador (diacetato de dibutil estaño: 544 μ L) se calienta a 170°C durante 48 horas (el etanol formado se elimina por destilación). La mezcla reactiva pasa de incoloro a naranja. En un vacío de aproximadamente 20 mmHg, la mezcla se calienta 6 horas a 100°C. La mezcla reactiva pasa de anaranjado al rojo. Se calienta a continuación a 120°C para eliminar el alcohol láurico en exceso.

25 El aceite viscoso rojo marrón se cristaliza en el metanol. Se obtiene después de la filtración, lavado de la pasta con el metanol frío y secado al vacío el para-aminobenzoato de dodecilo (52,77 g, rendimiento 84%) en forma de un polvo amarillo pálido y se utiliza tal cual en la etapa siguiente:

Segunda etapa: preparación del derivado del ejemplo comparativo A:

30

[0198] Bajo barrido de argón y bajo agitación, se agrega al producto de la primera etapa del ejemplo 2 bis (20 g, mol) solubilizado en el acetato de etilo, 5,3 ml de piridina en solución en el acetato de etilo. Se calienta a 70°C y se agrega por porciones en 10 minutos el para-amino benzoato de dodecilo de la etapa precedente (14 g, mol). Se deja la mezcla reactiva a esta temperatura durante 3 horas. La mezcla reactiva de color rojo/negro se enfría y se lava 2 veces con una solución saturada de cloruro de sodio luego agua en suspensión en 20 ml de tolueno se calienta a reflujo durante 1 hora 30 minutos. Se enfría y agrega a la resina obtenida del heptano caliente. Después de la trituration, filtración y secado, se obtiene 2,3 g (rendimiento: 67%) del derivado del ejemplo comparativo A en forma de una cera marrón pálido:

40 Punto de fusión: 134-135°C,
UV (Etanol): $\lambda_{\max} = 311$ nm, $E_{1\%} = 838$.

III / Ejemplos de formulación

[0199] Las composiciones A (invención) y las composiciones fuera de la invención B, C, D, E siguientes han sido realizadas:

45

ES 2 608 456 T3

Ingredientes	Ex A	ExB (*)	ExC (*)	Ex D (*)	Ex E (*)
Fase a					
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fosfato de monocetilo monopotásico	1	1	1	1	1
Agua desionizada	cs 100	cs 100	cs 100	cs 100	cs 100
Trietanolamina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Conservantes	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Fase b ₁					
C ₁₂ -C ₁₅ alquil benzoato	20	20	20	20	20
Conservantes	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Mezcla Mono/Distearato de Glicerilo/Estearato de Polietilenglicol (100 OE)	1	1	1	1	1
Alcohol cetílico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cetearil alcohol y cetearil glucósido	2	2	2	2	2
Dimeticona (350 cs)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Trietanolamina	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo (UVINUL A+)	4	4	4	4	4
s-triazina siliciada sustituida por dos C ₄ -alquilaminobenzoatos compuesto (5)	4	0	0	0	0
s-triazina siliciada sustituida por dos C ₁₂ - alquilaminobenzoatos compuesto del ejemplo (A)	0	4	0	0	0
α-ciano-β,β' difenilacrilato de 2-etilhexilo	0	0	4	0	0
4-metoxicinamato de etil-2-hexilo	0	0	0	4	0
2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxi-carbonil)anilino]-1,3,5-triazina	0	0	0	0	4
Fase b ₂					
Isohexadecano	1	1	1	1	1
Copolímero de ácido acrílico y de metacrilato de alquilo C ₁₀ -C ₃₀	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Xantano	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ciclopentadimetilsiloxano	5	5	5	5	5

[0200] Estas composiciones han sido evaluadas según las propiedades siguientes: solubilidad de los filtros, eficacia filtrante, fotoestabilidad.

5

Modo de preparación de las emulsiones:

[0201] Las fases acuosa A y aceitosa B1 se preparan por mezcla de las materias primas bajo agitación mecánica a 80°C; las soluciones obtenidas son macroscópicamente homogéneas. La emulsión se prepara por introducción lenta de la fase aceitosa en la fase acuosa bajo agitación con ayuda de un homogeneizador de tipo Moritz a una velocidad de agitación de 4000 RPM durante 15 minutos. La emulsión obtenida se enfría bajo agitación a 40°C, luego se le añade la fase aceitosa B2 bajo agitación suave. La emulsión obtenida se enfría a la temperatura ambiente bajo agitación lenta. Se caracteriza por gotas de tamaño comprendido entre 1 µm y 10 µm.

10

15 Protocolo de evaluación de la solubilidad de los filtros UV

5 [0202] Preparación de las soluciones de filtro UV: en un frasco de vidrio de 10ml, se pesa el filtro y el aceite para una mezcla total de 5g. Se pone en solución en caliente al baño maría a 80°C bajo agitación magnética. Cuando la puesta en solución se completa (solución límpida), se almacena la solución a temperatura ambiente. Se sigue la aparición de cristales macroscópicos en el tiempo.

Protocolo de evaluación *in vitro* de la eficacia filtrante

10 [0203]

Soporte de exposición: PMMA deslustrado
 Cantidad después de aplicación: 0,6 mg/cm²
 Aplicación: dedo desnudo
 Tiempo de secado: 20 minutos a TA, en la obscuridad
 15 Número de muestras:

5 aplicaciones por fórmula
 5 puntos de medidas por aplicación

20 Aparato de medida: analizador UV - Labsphère UV 1000S
 Registro de los factores de protección monocromáticos todos los nm entre 290 y 400 nm
 Cálculo de FPS según el método descrito por B.L. Diffey. *et al.* Dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989).
 Espectro de fuente: Soleil de Diffey 1989
 25 Espectro de acción: Erythème CIE 1987

Protocolo de evaluación de la fotoestabilidad de los filtros

30 [0204] Se evalúa la fotoestabilidad del filtro UV por dosificación HPLC del filtro residual después de exposición al Suntest de una película delgada de la fórmula a una dosis de UV equivalente a 1 H UVA radiométrico

35 Soporte de exposición: PMMA deslustrado
 Cantidad después de aplicación: 2 mg/cm²
 Número de muestras: 4 placas / fórmula expuestas a los UV 4 placas / fórmula testigos almacenados al horno a 37°C
 Simulador solar:

SUNTEST Heraeus - Atlas
 Flujo UVA = 8,23.10⁻³ W/cm²
 Flujo UVB = 1,42.10⁻³ W/cm²
 40 Tiempo de exposición = 44 minutos

45 Los aclaramientos UVA y UVB del SUNTEST son medidos radiométricamente. Extracción de la película de crema:
 Etanol + ultra sonidos
 Dosificación del filtro residual: HPLC
 Cálculo del % de fotoestabilidad con respecto a las muestras no expuestas

Resultados:

50 [0205]

Ejemplos	SPF <i>in vitro</i>	Solubilidad	% residual 2-hidrobencofenona lipófila (Uvinul A+)	% residual de filtro UVB
Ejemplo A (invención)	++	SÍ	> 90%	> 90%
Ejemplo B	--	SÍ	> 90%	> 90%
Ejemplo C	--	SÍ	> 90%	> 90%
Ejemplo D	++	SÍ	> 90%	Pérdida
Ejemplo E	++	NO	> 90%	> 90%

55 [0206] Estos resultados muestran que sólo la asociación de un filtro UVA de tipo 2-hidroxibencofenona (Uvinul A Plus) y un filtro UVB elegido las s-triazinas siliciadas sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos de la fórmula (III) permite obtener un sistemas de filtración de eficacia importante, fácil de poner en práctica en composiciones cosméticas por su buena solubilidad y fotoestable. Para las asociaciones basadas en otros filtros UVB tales como la s-triazina siliciada

ES 2 608 456 T3

sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos de alquilo C₁₂, el α -ciano- β,β' difenilacrilato de 2-etilhexilo, el 4-metoxicinamato de etil-2-hexilo, o la 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxi-carbonil)anilino]-1,3,5-triazina, los rendimientos en términos de eficacia filtrante, de solubilidad o de fotoestabilidad son inferiores a los de la asociación de la invención.

5 Ejemplos de la formulación 1 a 6

[0207]

Nombre químico	EX 1	EX 2	EX 3 (*)	EX 4 (*)	EX 5 (*)	EX 6 (*)
Fase a						
s-triazina siliciada sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos Compuesto (5)	2	2	-	-	-	-
2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Butil Metoxi Dibenzoilmetano	2	2	2	2	2	2
s-triazina siliciada sustituida por dos agrupaciones aminobenzoatos Compuesto (A)		-	2	-	-	-
-ciano- β,β' difenilacrilato de 2-etilhexilo	-	-	-	2		-
4-metoxicinamato de etil-2-hexilo	-	-	-	-	2	-
2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxi-carbonil)anilino]-1,3,5-triazina	-	-	-	-	-	2
C ₁₂ -C ₁₅ alquil benzoato	5	5	5	5	5	5
Fenetil benzoato (y) ácido benzoico	10	10	10	10	10	10
Alcohol cetílico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Mezcla mono-estearato de glicerilo/estearato de PEG (100 OE)	1	1	1	1	1	1
Mezcla de cetilesteáril glucósido y de alcoholes cetílico, estearílico	2	2	2	2	2	2
Dimeticona	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Trietanolamina	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Conservante	1	1	1	1	1	1
Fase b						
Glicerol	5	5	5	5	5	5
Complejante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fosfato de mono cetilo	1	1	1	1	1	1
Agua	cs 100g	cs 100g	cs 100g	cs 100g	cs 100g	cs 100g
Fase c						
Goma de xantano	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Copolímero ácido acrílico/metacrilato de estearilo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ISO-Hexadecano	1	1	1	1	1	1
Ciclopentasiloxano			1	1	1	1
Fase d						
Trietanolamina	cs pH	cs pH	cs pH	cs pH	cs pH	cs pH

10

Modo operativo

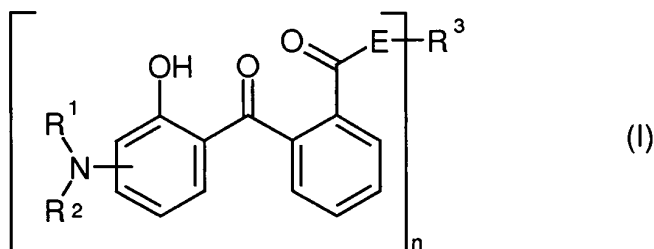
[0208] Se calienta la fase grasa a a 70°C. Se calienta la fase acuosa b en el vaso de precipitados final. Se prepara la fase c: dispersión de los polvos en el aceite. Bajo agitación rotor estátor, se emulsiona la fase grasa en la fase acuosa. Se introduce la fase c bajo agitación más rápida luego se deja bajo agitación lenta hasta al retorno a temperatura ambiente. Se neutraliza la fase d y se condiciona.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende, en un soporte cosméticamente aceptable, al menos un sistema de filtración de UV, **caracterizada por el hecho que comprende:**

(i) al menos un filtro de tipo hidroxibenzofenona lipófila que corresponde a la fórmula (I) siguiente:



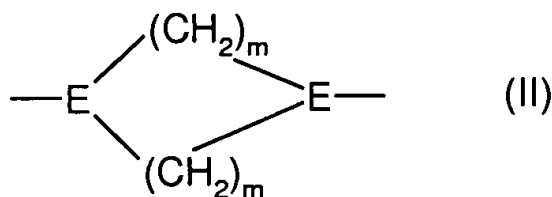
en la cual:

R¹ y R², idénticos o diferentes, designan un radical alquilo C₁-C₂₀, un alquenilo C₂-C₂₀, un cicloalquilo C₃-C₁₀, un cicloalquenilo C₃-C₁₀ o forman con el átomo de nitrógeno con el cual están enlazados un ciclo de 5 o 6 enlaces;

n es un número que va de 1 a 4 con

cuando n = 1, R³ designa un radical alquilo o alquenilo C₁-C₂₀, un hidroxialquilo C₁-C₅, un ciclohexilo C₆-C₁₂, un fenilo que se puede sustituir por O, N o S, aminocarbonilo o alquilcarbonilo C₁-C₅;

cuando n = 2, R³ designa un dirradical alquilo, un dirradical cicloalquilo, un dirradical alquenilo o un dirradical arilo o R³ con E forman un dirradical de la fórmula (II):



con m un número que va de 1 a 3;

cuando n = 3, R³ es un trirradical alquilo;

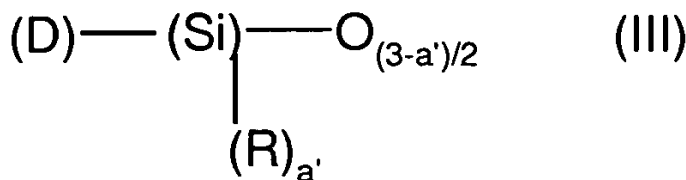
cuando n = 4, R³ es un tetraradical alquilo;

E es -O-, o -N(R⁴)-;

R⁴ es hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₅ o hidroxialquilo C₁-C₅;

el o los filtros lipófilos 2-hidroxibenzofenona están presentes en contenidos que varían de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición,

(ii) al menos una s-triazina siliciada de la fórmula general (III) siguiente o una de sus formas tautómeras:

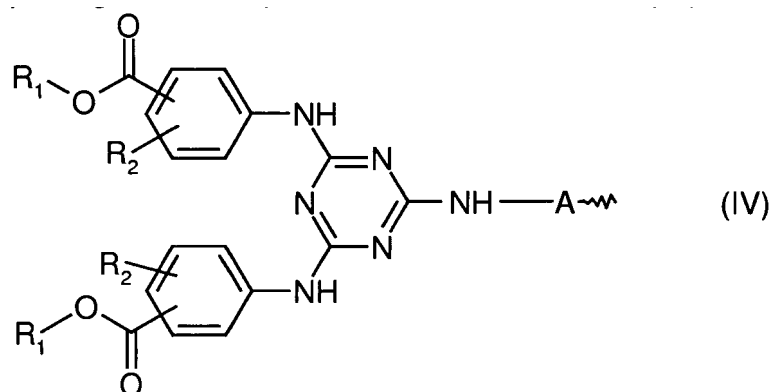


en la cual

- R, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₂, un radical fenilo, un radical alcoxi C₁-C₂, un radical hidroxilo o el grupo trimetilsililoxi;

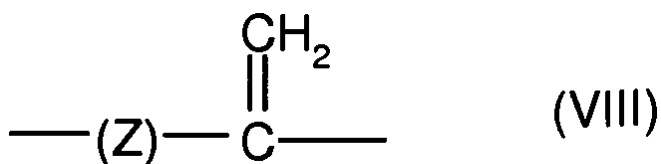
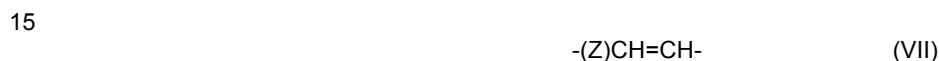
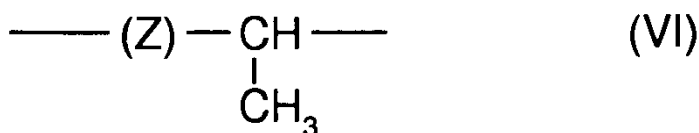
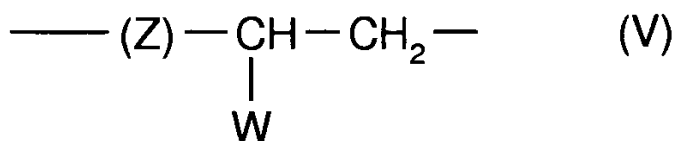
- a'=1 a 3;

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



donde

- 5 - R¹, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado y eventualmente insaturado y que puede contener un grupo cicloalquilo C₅-C₆,
 - la agrupación (C=O)OR₁ que puede estar en la posición orto, meta o para de la agrupación amino,
 10 - R², idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, un radical metoxi,
 - A es un radical bivalente elegido entre metileno o un grupo que responde a una de la fórmulas (V), (VI), (VII) o (VIII) siguientes:

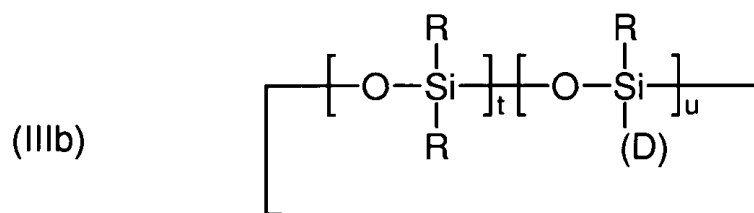
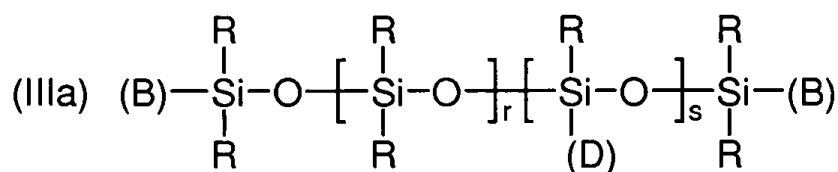


20

en las cuales:

- 25 - Z es un dirradical alquileno C₁-C₃,
 - W representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₃; además de las unidades de la fórmula -A-(Si)(R)_a'(O)_{(3-a)/2}, el organosiloxano puede contener las unidades de la fórmula: (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2} en las cuales:

- 30 R tiene el mismo significado que en la fórmula (1), b = 1, 2 o 3, o al menos una s-triazina siliciada que responde a una de la fórmulas (IIIa) o (IIIb) siguientes:



5

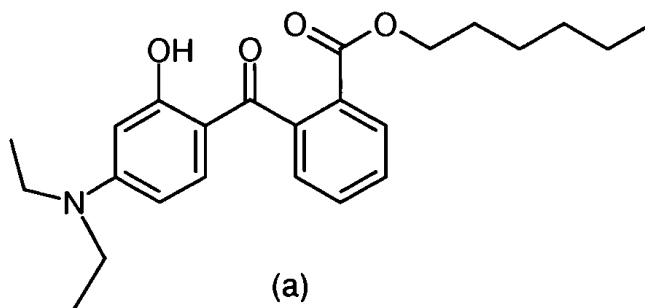
en las cuales:

- (D) responde a la fórmula (IV) tal y como se ha definido anteriormente,
- R tiene la misma definición que en la fórmula (III) tal y como se ha definido anteriormente,
- (B), idénticos o diferentes son elegidos de los radicales R y el radical (D),
- r es un número entero entre 0 y 20 inclusive,
- s es un número entero que va de 0 a 5 y si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),
- u es un número entero que va de 1 a 5,
- t es un número entero que va de 0 a 5, entendiéndose que t + u es igual o superior a 3 así como sus formas tautómeras.

10

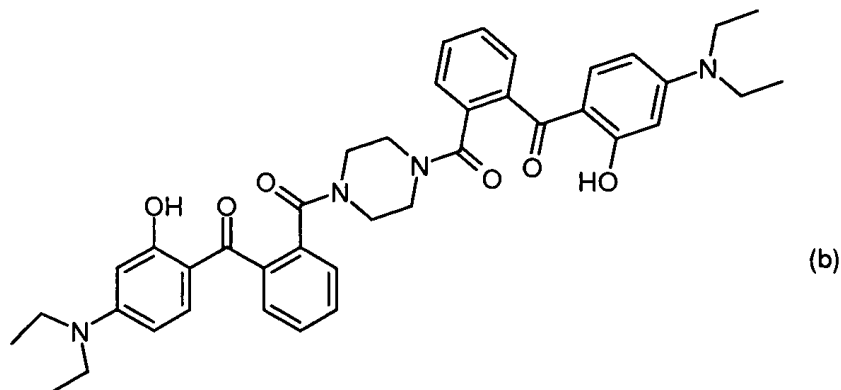
15

2. Composición según la reivindicación 1, donde la hidroxibenzofenona de la fórmula (I) es el 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo de la fórmula (a):



20

3. Composición según la reivindicación 1, donde la hidroxibenzofenona de la fórmula (I) es la (2-{4-[2-(4-dietilamino-2-hidroxi-benzoil)-benzoil]-piperazina-1-carbonil}-fenil)-(4-dietilamino-2-hidroxi-fenil)-metanona de la fórmula (b):



25

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la s-triazina siliciada se selecciona de las que cumplen al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

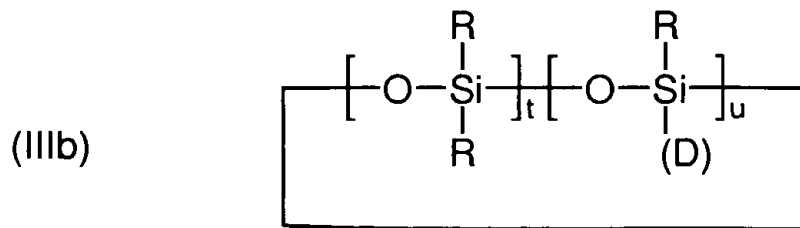
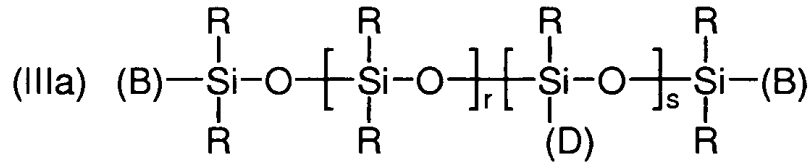
30

R es metilo,

a' = 1 o 2,
 R¹ es un radical C₄-C₅,
 Z = -CH₂-,
 W=H.

5

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la s-triazina siliciada responde a una de la fórmulas (IIIa) o (IIIb) siguientes:



10

en las cuales:

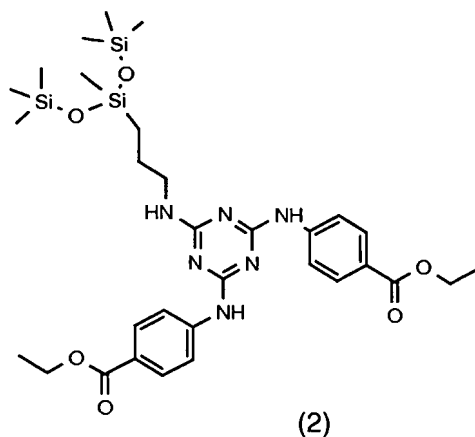
15

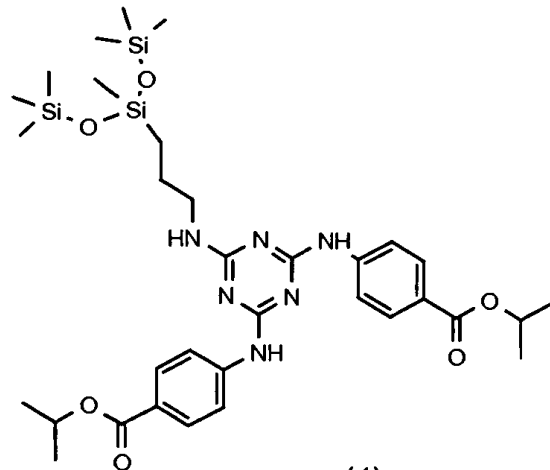
- (D) responde a la fórmula (IV) tal y como se define en la reivindicación 1,
- R tiene la misma definición que en la fórmula (III) tal y como se define en la reivindicación 1,
- (B), idénticos o diferentes, son elegidos de los radicales R y el radical (D),
- r es un número entero entre 0 y 20 inclusive,
- s es un número entero que va de 0 a 5 y si s = 0, al menos uno de los dos símbolos (B) designa (D),
- u es un número entero que va de 1 a 5,
- t es un número entero que va de 0 a 5, entendiéndose que t + u es igual o superior a 3 así como sus formas tautómeras.

20

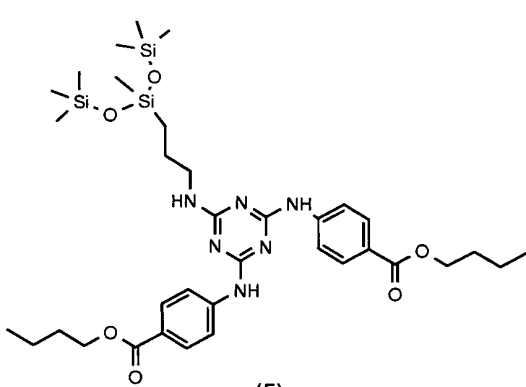
6. Composición según la reivindicación 5, donde la s-triazina siliciada se selecciona de

25

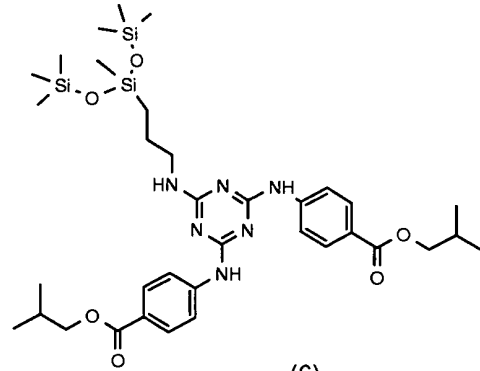




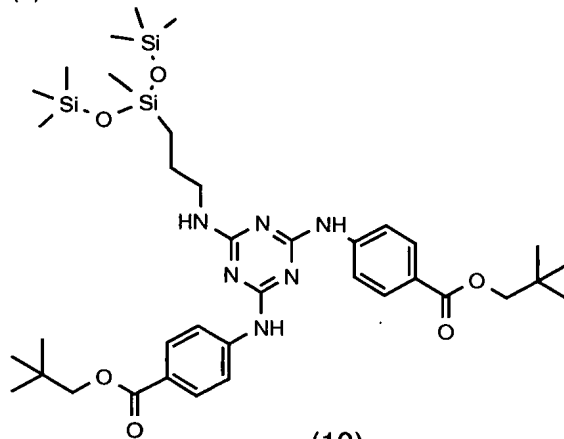
(4)



(5)



(6)

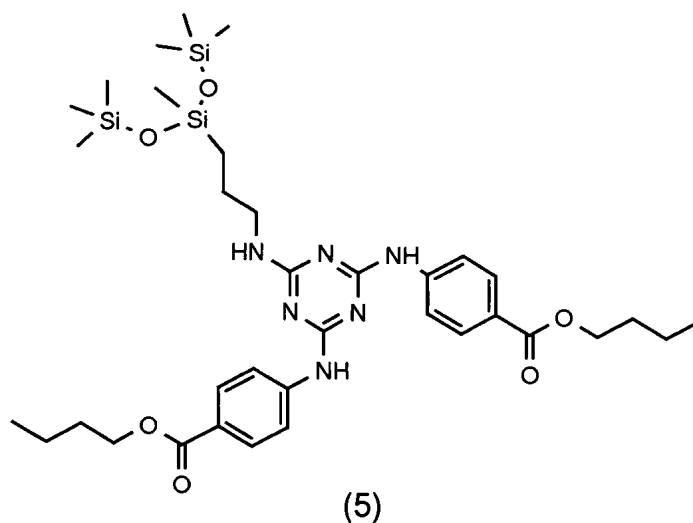


(10)

5

7. Composición según la reivindicación 6, donde la s-triazina siliciada es la 2,4-bis(4'-aminobenzoato de n-butilo)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)amino]-s-triazina de la fórmula (5)

10



8. Composición según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además al menos un derivado de dibenzoilmetano.
- 5 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por el hecho que** contiene además otros filtros orgánicos o inorgánicos activos en UV-A y/o UV-B hidrosolubles o liposolubles o insolubles en los solventes cosméticos normalmente utilizados.
- 10 10. Composición según la reivindicación 9, donde los filtros orgánicos complementarios se seleccionan de los antranilatos; los derivados cinámicos; los derivados salicílicos, los derivados de alcanfor; los derivados de benzofenona hidrófilos; los derivados de β,β -difenilacrilato; los derivados de triazina diferentes de los de la fórmula (III); los derivados de benzotriazol; los derivados de benzalmalonato; los derivados de benzimidazol; las imidazolinas; los derivados bis-benzoazolilo; los derivados de ácido p-aminobenzoico (PABA); los derivados de metileno bis-(hidroxifenil benzotriazol); los derivados de benzoxazol; los polímeros filtros y siliconas filtros; los dímeros derivados de α -alquilestireno; los 4,4-diarilbutadienos; los derivados de merocianinas y sus mezclas.
- 15 11. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada por el hecho de que** el o los filtros UV orgánicos se seleccionan de los compuestos siguientes:
- 20 Etilhexil Metoxicinamato
Homosalato
Etilhexil salicilato,
Octocrileno,
25 Ácido Sulfónico de Fenilbencimidazol,
4-Metilbencilideno alcanfor,
Etilhexil triazona,
Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil triazina
Dietilhexil Butamido Triazona,
30 2,4,6-tris(bifenil-4-il-1,3,5-triazina
2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutilo)-s-triazina,
2,4-bis(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina Metileno bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol,
35 Polysilicona-15 Di-neopentil 4'-metoxibenzalmalonato 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina y sus mezclas.
- 40 12. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada por el hecho de que** los filtros inorgánicos complementarios son pigmentos de óxidos metálicos, recubiertos o no.
- 45 13. Procedimiento de fotoestabilización frente a la radiación de al menos un filtro del tipo derivado del dibenzoilmetano por una composición que comprende al menos un filtro UV de tipo 2-hidroxibenzofenona lipófila como se ha definido en las reivindicaciones precedentes en un contenido que varía de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso de la composición, y al menos una s-triazina siliciada sustituida por al menos dos agrupaciones aminobenzoatos de la fórmula (III) tal y como se ha definido en las reivindicaciones precedentes.