

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 084**

51 Int. Cl.:

C07D 493/14 (2006.01)

A61Q 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2014 PCT/EP2014/000253**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14127882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2014 E 14702450 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2958925**

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

30 Prioridad:

25.02.2013 EP 13000920

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

01.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAROLA, CHRISTOPHE y
SCHEURICH, RENÉ PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 657 084 T3

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

DESCRIPCIÓN

Derivados de glucuronolactona como sustancias para autobronceado

5 La invención se refiere al uso de derivados especiales de glucuronolactona como sustancias para autobronceado, como refuerzo del bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla de sustancias para autobronceado que contiene dihidroxiacetona, para la modulación del matiz de color que es alcanzado en el bronceado con dihidroxiacetona o mediante la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona, como agente de reducción de contraste o para colorear fibras que contienen queratina así como preparaciones o agentes para colorear fibras que contienen queratina, que contienen estos derivados especiales de glucuronolactona.

10 La tendencia a alejarse de la palidez hacia "broncear la piel de modo saludable, con deporte" es inquebrantable desde hace años. Para alcanzar una tez bronceada, las personas abandonan su piel a la radiación solar, puesto que esta provoca una pigmentación por una formación de melanina. La radiación UV de la luz solar tiene sin embargo también un efecto dañino en la piel. Aparte de los daños agudos (quemadura por el sol) ocurren daños de largo plazo por la excesiva radiación con luz del intervalo UVB (longitud de onda 280-320), como por ejemplo un elevado riesgo de enfermarse por cáncer de piel. La exposición excesiva a la radiación UVB y UVA (longitudes de onda: 320-400 nm) genera especies de radicales altamente reactivos, que se multiplican aún más también después de terminar la irradiación y como su consecuencia ocurre formación de arrugas y envejecimiento de la piel.

15 El bronceado (pigmentación) de la piel suministra la protección natural ante las consecuencias negativas de la radiación solar. La epidermis contiene en su capa más baja, la capa basal, aparte de las células basales, células individuales que forman pigmentos, los melanocitos. Mediante la luz UV se promueve la producción de melanina en estas células, la cual es transportada a los queratinocitos (corneocitos) y allí es visible como color de piel marrón.

20 La melanina protege el núcleo celular ante la radiación adicional y las repercusiones negativas causadas por ella sobre el ADN celular. Se ubica como un parasol en el núcleo celular y lo protege de ese modo ante la radiación UV dañina.

25 Dependiendo de la composición química del pigmento formado por vía bioquímica, se diferencia entre la eumelanina marrón-negra y la feomelanina amarilla-rojiza. El matiz de color de piel observado es determinado por la relación de estos dos tipos de melanina.

30 Esta formación de pigmento proveniente del aminoácido tirosina es iniciada predominantemente por la radiación UVB y se denomina "pigmentación indirecta". Su desarrollo transcurre por varios días; el bronceado así obtenido persiste por algunas semanas. En la "pigmentación directa", que comienza con la radiación del sol, los precursores predominantemente incoloros de melanina son oxidados por la radiación UVA, hasta la melanina de color oscuro. Puesto que esta oxidación es reversible, conduce a un bronceado de la piel que continúa sólo brevemente.

Sin embargo, es mucho más popular el bronceado artificial de la piel, el cual se alcanza mediante la aplicación de los denominados autobronceadores.

35 El autobronceador clásico, como por ejemplo 1,3-dihidroxiacetona (DHA), puede reaccionar con las proteínas y aminoácidos de la capa córnea de la piel, en el sentido de una reacción de Maillard o mediante una adición de Michael, en el que mediante una ruta de reacción aún no completamente clara surgen polimerizados, que imparten a la piel un matiz de color marrón. Esta reacción está terminada después de aproximadamente 4 a 6 horas. El bronceado así alcanzado no es lavable y se elimina justo con la descamación normal de la piel.

40 El DHA es un sólido cristalino soluble en agua, que bajo condiciones neutras a básicas no es estable. Esta inestabilidad está asociada también con el desarrollo de malos olores indeseados desde el punto de vista cosmético.

Frecuentemente puede surgir un problema en el uso con sustancias autobronceadoras, en particular con 1,3-dihidroxiacetona y es que, debido al predominio de la fracción amarilla, el bronceado de la piel se colorea hacia naranja.

45 También, existe además una necesidad por sustancias que colorean la piel, dermatológicamente compatibles, en particular para la combinación con dihidroxiacetona, que sean adecuadas para el uso en preparaciones cosméticas y/o dermatológicas o productos medicinales.

El documento WO 2012/010242 divulga el uso de glucuronolactona no sustituida, como agente de autobronceado.

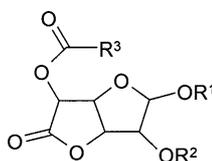
50 El documento WO 2013/083225, una publicación que había sido divulgada antes de la fecha internacional de inscripción, pero después de la fecha reclamada de prioridad, divulga derivados de glucuronolactona como agentes de autobronceado, que se diferencian estructuralmente los derivados de glucuronolactona descritos a continuación.

La presente invención se ocupa del objetivo de mejorar el color de matrices que contienen proteína, en particular el color de la piel respecto a un matiz natural de color.

La presente invención se ocupa así mismo del objetivo de desarrollar colorantes compatibles, en particular compatibles con la piel, para colorear fibras que contienen queratina.

5 Se encontró de modo sorprendente que los derivados de glucuronolactona de la fórmula I, como se describen a continuación, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, solos están en capacidad de colorear la piel y/o junto con dihidroxiacetona dar a la piel color más oscuro, comparado con el autobronceador dihidroxiacetona sólo y/o junto con dihidroxiacetona alcanzar una modulación del matiz de color hasta un matiz natural de color, y/o están en capacidad de reducir el contraste entre partes de la piel más fuertemente y menos fuertemente coloreadas y/o son también muy bien adecuados como colorantes de acción directa para colorear fibras que tienen queratina. Esta propiedad es sorprendente en la medida, que el átomo anomérico de C del derivado de glucuronolactona de la fórmula I está presente en forma protegida y con ello no puede presentarse reacción de Maillard en el sentido clásico.

Por ello, un objetivo de la invención es el uso no terapéutico de por lo menos un compuesto de la fórmula I



15 en la que

R¹ y R² son independientemente uno de otro

un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y

20 R¹ o R² pueden significar H,

o

R¹ y R² conjuntamente forman un anillo de cinco miembros sustituido o no sustituido, el cual puede estar sustituido

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

b) por al menos un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C,

25 en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O,

R³ es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

30 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

y

alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

35 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, como sustancia para autobronceado.

Por ello, otro objetivo de la invención es el uso no terapéutico de por lo menos un compuesto de la fórmula I, como se describió anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, como un refuerzo de bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla de sustancias para autobronceado que contienen dihidroxiacetona.

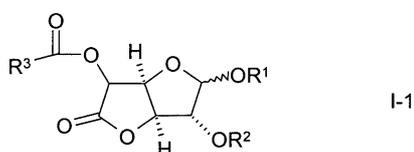
40

En consecuencia, otro uso de la invención es el uso no terapéutico de por lo menos un compuesto de la fórmula I,

como se describió anteriormente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, para la modulación del matiz de color que se alcanza en el bronceado con dihidroxiacetona o por la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona.

5 En el marco de la invención se definen los compuestos de la fórmula I, de modo que bajo ellos se entienden también sales, hidratos, solvatos, tautómeros y formas ópticamente activas (como por ejemplo estereoisómeros, diastereoisómeros, enantiómeros, racematos). Se entiende por solvatos de los compuestos a las acumulaciones de moléculas de solvente inerte sobre los compuestos, que se forman debido a su fuerza de atracción contraria. Son solvatos por ejemplo mono o dihidratos o alcoholatos. Los compuestos de la fórmula I pueden poseer uno o varios centros quirales y por ello ocurrir en diferentes formas de estereoisómeros. La fórmula I incluye todas estas formas. 10 En tanto como compuesto de partida se use ácido D-glucurónico-3,6-lactona, los compuestos de la fórmula I, poseen como se describió anteriormente, principalmente la estereoquímica que se representa en la fórmula, I-1, en la que R^1 , R^2 y R^3 tienen un significado indicado anteriormente.

La fórmula I-1 visualiza los diastereoisómeros de la fórmula I, basados en ácido α -D-(+)-glucurónico-3,6-lactona y β -D-(+)-glucurónico-3,6-lactona:



15 en la que R^1 , R^2 y R^3 tienen un significado indicado anteriormente.

Una base de la fórmula I puede ser transformada con un ácido en la sal relacionada de adición ácida, por ejemplo por reacción de cantidades equivalentes de la base y el ácido en un solvente inerte como etanol, y subsiguiente evaporación. Para esta reacción entran en consideración en particular ácidos, que entregan sales fisiológicamente inocuas. 20

Por otro lado, los compuestos de la fórmula I pueden ser convertidos con bases (por ejemplo carbonato o hidróxido de sodio o potasio) en las correspondientes sales metálicas, en particular de metales alcalinos o alcalinotérreos, o en las correspondientes sales de amonio.

25 Preferiblemente se usan los compuestos de la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe a continuación, preferiblemente incluyendo las formas estereoisoméricas. Preferiblemente se usan los compuestos de la fórmula I-1, en los que R^1 , R^2 y R^3 tienen un significado indicado anteriormente o a continuación.

Los compuestos de la fórmula I, como se describió anteriormente o se describe a continuación como preferidos, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, pueden broncear la piel.

30 Para una combinación de DHA con por lo menos uno de los compuestos de acuerdo con la fórmula I, como se describió anteriormente, en particular con por lo menos un compuesto preferido de la fórmula I o de la fórmula I-1, en la cual R^3 es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C sustituido o no sustituido o un grupo alqueno con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C sustituido o no sustituido, para uso en formulaciones cosméticas que sirven para colorear la piel, se observa un desplazamiento preferido hacia el rojo del matiz de color logrado. 35

Con ello puede ejecutarse con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias para autobronceado que contiene dihidroxiacetona como autobronceador y para uso de al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, el autobronceado de la piel con un coloreado de aspecto natural, sin un indeseado amarillamiento de la piel coloreada.

40 En la totalidad del documento se usan como sinónimos los conceptos autobronceador o sustancia para autobronceado o sustancia autobronceadora. Con estos conceptos se denomina una sustancia, que colorea la piel.

El principio del coloreado por formación de melanoïdes es el principio fundamental de coloreado de las sustancias para autobronceado, que reaccionan en el sentido de una reacción de Maillard o de una reacción de Michael. Aunque según los conocimientos previos los compuestos de la fórmula I no disponen de un mecanismo de bronceado tal, de manera sorprendente el poder de coloreado de tales sustancias de autobronceado clásico por Maillard puede ser reforzado, como se describió anteriormente, mediante uso de al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I. 45

Mediante el uso de compuestos de acuerdo con la fórmula I, como se describió previamente o como se describe

preferiblemente, puede reforzarse el proceso de coloreado con dihidroxiacetona y/o mejorarse el matiz de color alcanzado. En consecuencia, se entiende por un refuerzo de bronceado, a un compuesto de acuerdo con la fórmula I, que en el coloreado de la piel con dihidroxiacetona está en capacidad de alcanzar un matiz de color dado el caso más oscuro, el cual también puede ser desplazado más hacia el rojo, que un matiz de color que es alcanzado con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias para autobronceado que contienen sólo dihidroxiacetona.

Además los compuestos de acuerdo con la fórmula I, como se describió previamente o se describe preferiblemente, pueden exhibir un efecto de reducción de contraste, que en la aplicación con dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias para autobronceado que contienen dihidroxiacetona, reduce una coloración no uniforme de piel y con ello disminuye el contraste entre partes de la piel fuertemente coloreadas y menos coloreadas. Al respecto, puede alcanzarse un coloreado no uniforme de la piel así, por una pigmentación no uniforme y/o una distribución diferente de la piel córnea. Un agente de reducción de contraste es en consecuencia una sustancia que reduce una coloración no uniforme de piel, en la cual disminuye el contraste entre partes fuertemente coloreadas y menos coloreadas de la piel.

Por ello otro objetivo de la invención es el uso terapéutico de por lo menos un compuesto de la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, como agente de reducción de contraste que reduce una coloración no uniforme de piel, en el cual disminuye el contraste entre partes fuertemente coloreadas y menos coloreadas de la piel.

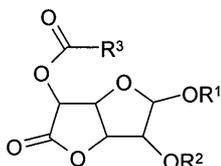
En combinación con dihidroxiacetona se alcanza una coloración de la piel con coloraciones de piel más naturales, en particular desplazadas en el intervalo un rojo de coloreado, en la que es posible adicionalmente una reducción ventajosa de contraste de las partes de piel coloreadas de manera no uniforme. Además, por aplicación sobre la piel puede reducirse así mismo de manera ventajosa la deshidratación de la piel, mediante compuestos de acuerdo con la fórmula I, como se describió anteriormente.

Por ello, puede alcanzarse una reducción de contraste en particular mediante preparaciones en las cuales se junten combinaciones de acuerdo con la invención, de dihidroxiacetona o una mezcla de sustancias para autobronceado que contiene dihidroxiacetona y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, adicionalmente con una sustancia que inhibe por vía bioquímica la formación de melanina. La asociación de mezclas bronceadoras, con sustancias que inhiben la melanogénesis causa que áreas de la piel ya hiperpigmentadas pierdan sus elevadas concentraciones de melanina y se imponga de manera extensa el matiz de color generado por el agente colorante en la superficie de la piel.

Para la combinación son adecuados inhibidores de melanogénesis como por ejemplo hidroquinona, niacinamida, arbutina, alfa-arbutina, betaarbutina, deoxiarbutina, vitamina C, ascorbilpalmitato, ascorbil-fosfato de magnesio, ascorbil-fosfato de sodio, ácido azelaico, 4-metoxisalicilato de potasio, ácido trans-4-(aminometil)ciclohexano carboxílico (ácido tranexámico), extracto de raíz de regaliz (*licorice extract*), ascorbilglucósido, 3-O-etil-ascorbiléter, 2-O-etil-ascorbiléter, ácido cójico, dipalmitato de ácido cójico, resorcinol, glutation, cisteina, extracto de moral, peróxido de hidrógeno, peróxido de zinc, peróxido de sodio, peróxido de benzoilo, glucosamina, aloesina, 4-isopropil-catecol ácido oleico, emblica, ácido glicólico, ácido elágico (*Ellagic acid*), ácido ferúlico, resveratrol, oxiresveratrol, quercetina, campferol, ácido galénico, hesperidina, ácido p-cumárico, epigallocatequingalato, ácidos α -hidroxi carboxílicos (por ejemplo ácido láctico, ácido salicílico, ácido málico), α -tocoferol, (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxietil éster del ácido (E)-3-(4-metoxi-fenil)-acrílico o 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)-1,3-propanodiol. Son inhibidores preferidos de melanogenesis el ácido ascórbico y sus derivados, niacinamida, emblica, ácido elágico, extracto de moral, ácido cójico, extracto de regaliz, rucinol, hidroquinona, ácido azelaico, arbutina, ascorbil-fosfato de magnesio, (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidrofuran-2-il)-2-hidroxietil éster de ácido (E)-3-(4-metoxi-fenil)-acrílico o 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)-1,3-propanodiol.

Además se encontró de manera sorprendente que los compuestos de la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, son muy bien adecuados como colorantes de efecto directo para la coloración de fibras que contienen queratina.

Por ello, es un objetivo de la invención así mismo el uso de por lo menos un compuesto de la fórmula I



50

en la que

R^1 y R^2 son en cada caso independientemente uno de otro un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y

5 R^1 o R^2 pueden ser H, o

R^1 y R^2 forman juntos un anillo de cinco miembros sustituido o no sustituido, el cual puede estar sustituido

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

b) por al menos un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C,

10 en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O,

R^3 es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

15 es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

y

alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

20 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, para colorear fibras que tienen queratina.

Otro uso de los compuestos de la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, es el uso como colorantes de acción directa para la fabricación de un agente para colorear fibras que contienen queratina.

25 Se entiende por fibras que contienen queratina preferiblemente a los cabellos, uñas humanas, lanas, pieles o plumas. Los compuestos de acuerdo con la invención son adecuados en principio también para colorear otras fibras naturales, como por ejemplo algodón, yute, fibra de pita, lino o seda, o para colorear fibras naturales modificadas, como por ejemplo celulosa regenerada, nitro-, alquil- o hidroxialquil- o acetilcelulosa. Se prefiere particularmente la fibra que tiene queratina, cabello humano.

30 El concepto "coloreado de fibras que tienen queratina" usado de acuerdo con la invención comprende cualquier forma de modificación del color de las fibras. Se incluyen en particular los cambios de color comprendidos bajo los conceptos de tinte, tinción de rubio, coloreado oxidativo, coloreado semipermanente, coloreado permanente así como coloreado temporal. Así mismo pueden ocurrir cambios en el color, que exhiben un resultado de color más claro en comparación con el color inicial, como por ejemplo tinción de rubio. Bajo el concepto "coloreado de fibras que tienen queratina" se entiende preferiblemente un tinte o un coloreado temporal, semipermanente o permanente.

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

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

45 El término "alquilo" usado actualmente significa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C, preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de C, de modo particular preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo.

La denominación alquil O es conocida por los expertos y designa un grupo alcoxi de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C. Las denominaciones son derivables de las denominaciones de los grupos alquilo, a las cuales

se une la terminación -oxi. El grupo alcoxi O-metilo es por ejemplo metiloxi.

La denominación alquil NH significa un grupo amino con un grupo alquilo, en el que el grupo alquilo puede ser de cadena recta o ramificada y tener y 1 a 30 átomos de C.

5 La denominación N(alquil)₂ denomina en consecuencia un grupo dialquilamino, en el que los grupos alquilo pueden ser en cada caso independientemente uno de otro de cadena recta o ramificada y tienen 1 a 30 átomos de C.

La denominación alquil C(O) denomina un grupo alquil -C(=O), en el que alquilo tiene un significado indicado anteriormente.

La denominación alquil O-C(O) denomina un grupo alquil -O-C(=O) en el que alquilo tiene un significado indicado anteriormente.

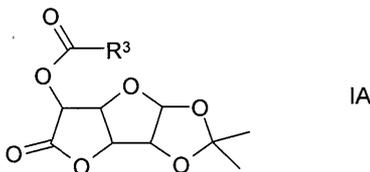
10 La denominación alquil C(O)O denomina un grupo alquil -C(=O)-O en el que alquilo tiene un significado indicado anteriormente.

15 Un alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, en el que pueden estar presentes también varios enlaces dobles, es por ejemplo etenilo, alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, además 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ a - C₃₀H₄₉; preferiblemente etenilo, alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo o decenilo. Son grupos alqueno particularmente preferidos etenilo, 2- o 3-butenilo.

20 Un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C significa fenilo, naftilo, antraceno o fenantrilo, que pueden estar sustituidos por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) o alquil C(O)-O. Preferiblemente el grupo arilo es fenilo no sustituido o sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) o alquil C(O)-O.

En los compuestos de la fórmula I o de la fórmula I-1, R¹ y R² forman juntos preferiblemente un anillo de cinco miembros, el cual está sustituido por dos grupos alquilo independientes de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de C.

25 En una forma de realización de la invención, se usan de manera particularmente preferida compuestos de la fórmula I y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas, que corresponden a la fórmula IA,



en la que

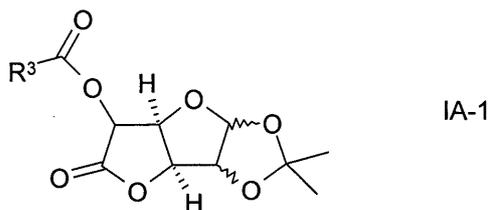
R³ es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

30 es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

35 y

alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C.

La fórmula IA-1 visualiza los diastereoisómeros de la fórmula IA, que se basan en ácido α-D-(+)-glucurónico-3,6-lactona y ácido β-D-(+)-glucurónico-3,6-lactona:



en la que R^3 tiene un significado indicado anteriormente.

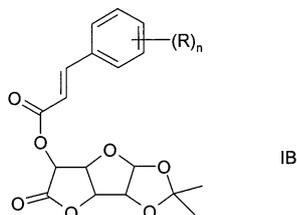
5 El sustituyente R^3 en los compuestos de las fórmulas I, I-1, IA o IA-1 significa preferiblemente un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o

un grupo alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O.

10 El sustituyente R^3 en los compuestos de las fórmulas I, I-1, IA o IA-1 significa de modo particularmente preferido un grupo fenilo, que es no sustituido o sustituido con alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o

un grupo alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que está sustituido con un grupo fenilo, en el que el grupo fenilo es no sustituido o sustituido con alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O.

15 En una forma de realización de la invención se prefieren de modo muy particular compuestos de la fórmula IB,



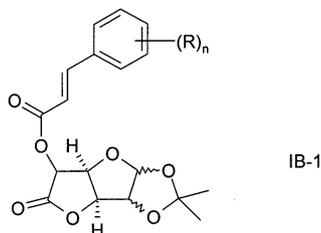
en la que

n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y

20 R es en cada caso independientemente uno de otro alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(\text{alquil})_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O y alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C.

Preferiblemente los compuestos de la fórmula IB están presentes en la geometría E.

La fórmula IB-1 visualiza los diastereoisómeros de la fórmula I-B, basados en ácido α -D-(+)-glucurónico-3,6-lactona y ácido β -D-(+)-glucurónico-3,6-lactona:

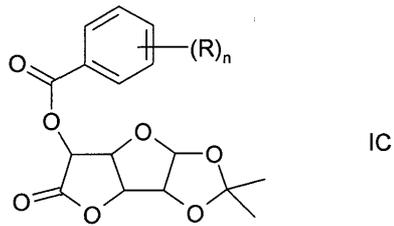


25 en la que R y n tienen uno de los significados indicados anteriormente.

El sustituyente R en los compuestos de la fórmula IC o IC-1 es preferiblemente OH o alquil O. La variable n es preferiblemente 0, 1, 2 o 3.

Preferiblemente, los compuestos de la fórmula IB-1 están presentes en la geometría E.

En una forma de realización de la invención se prefieren de modo muy particular compuestos de la fórmula IC,

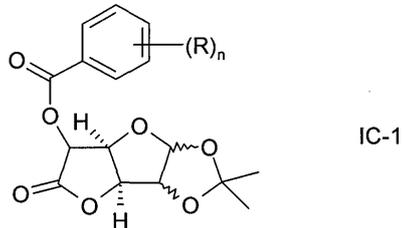


en la que

n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y

5 R es en cada caso independientemente uno de otro alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O, y alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C.

La fórmula IC-1 visualiza los diastereoisómeros de la fórmula I-C, basados en ácido α-D-(+)-glucurónico-3,6-lactona y ácido β-D-(+)-glucurónico-3,6-lactona:

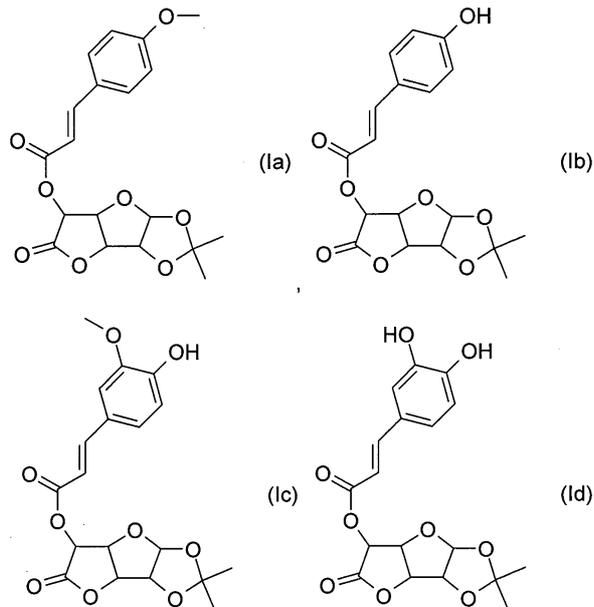


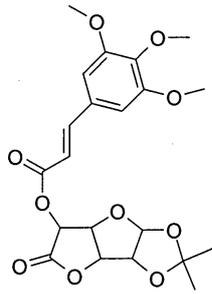
en la que R y n tienen un significado indicado anteriormente.

10 El sustituyente R en los compuestos de la fórmula IC o IC-1 es preferiblemente OH o alquil O. La variable n es preferiblemente 0, 1, 2 o 3.

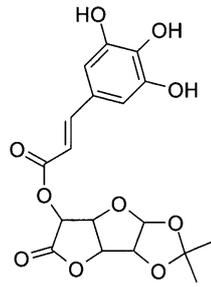
Son compuestos individuales preferidos de la fórmula I

los compuestos (Ia) a (Iq):

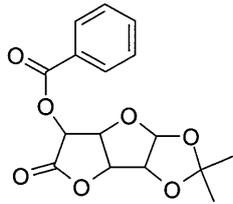




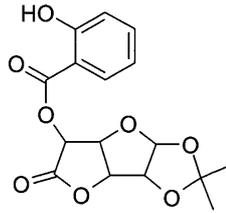
(le)



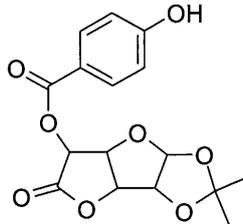
(lf)



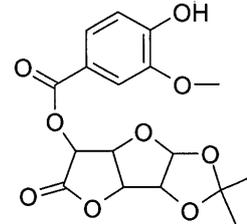
(lg)



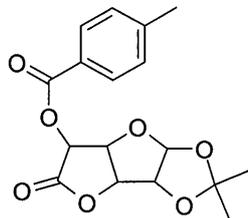
(lh)



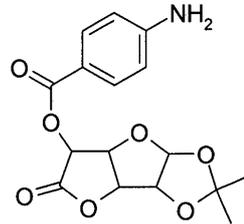
(li)



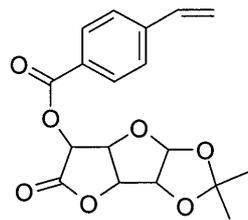
(lj)



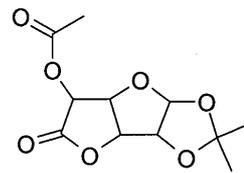
(lk)



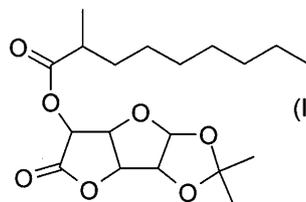
(lm)



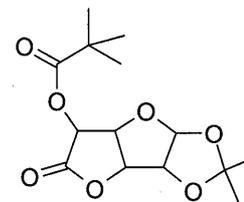
(ln)



(lo)



(lp)



(lq)

Los compuestos individuales son preferiblemente diastereoisómeros y pueden ser descritos así mismo de acuerdo con la estereoquímica de la fórmula I-1.

Evidentemente, mediante la elección de la sustitución del grupo arilo en los compuestos de la fórmula I, es posible variar el color alcanzado de la fibra que contiene queratina. Cuanto más fuerte sea por ejemplo la aromaticidad del correspondiente compuesto de la fórmula I, más oscuro se espera el resultado de color.

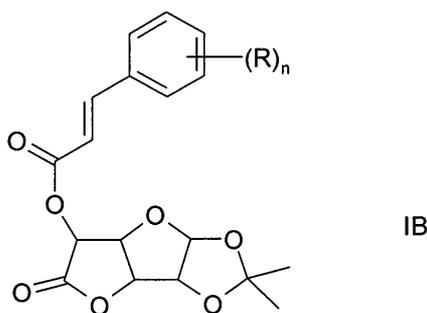
De modo particular se prefiere usar los compuestos de las fórmulas (Ia) a (Ik) de acuerdo con la invención, en los que se prefieren de modo muy particular los compuestos (Ia) y (Ig).

Como autobronceadores ventajosos en una mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona, pueden usarse entre otros: glicerolaldehído, hidroximetilglioxal, γ -dialdehído, eritrolusa, 6-aldo-D-fructosa, ninhidrina, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (Juglon) o 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (Lawson) o una mezcla de los compuestos mencionados. De modo particularmente preferido se usa eritrolusa en la mezcla que contiene dihidroxiacetona.

5 El por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB o IC, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, puede ser usado también de acuerdo con la invención junto con una mezcla de sustancias para autobronceado que contiene por lo menos dihidroxiacetona y otro autobronceador, elegido de entre el grupo mencionado anteriormente. A modo de ejemplo, la mezcla que va a ser usada de acuerdo con la invención
10 consiste en dihidroxiacetona y por lo menos otra sustancia para autobronceado, como se describió anteriormente. Esta mezcla puede combinarse entonces de acuerdo con la invención con por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB o IC y ser usada en preparaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas, como se describe a continuación.

15 De modo muy particularmente preferido se usa dihidroxiacetona con por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 sin otras sustancias para autobronceado del grupo mencionado anteriormente de sustancias para autobronceado.

Otro objetivo de la invención son los compuestos de la fórmula IB,



20 en los que

n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y

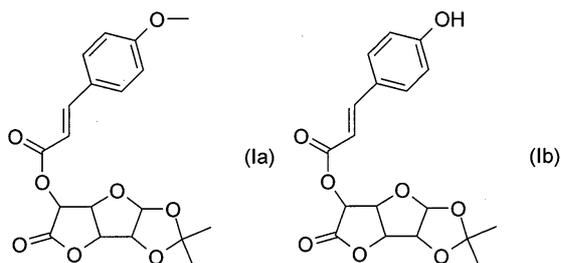
R es en cada caso independientemente uno de otro alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O y alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones.

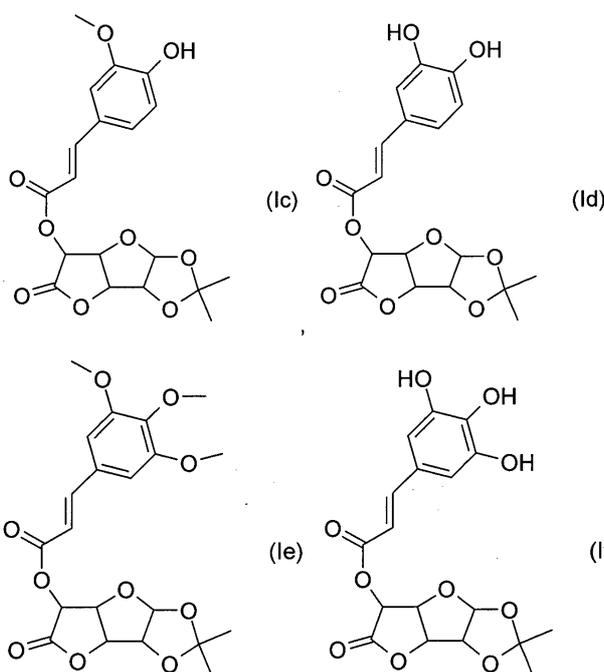
25 En los compuestos de la fórmula IB o de la fórmula IB-1, como se describió anteriormente, la denominación "alquilo" es preferiblemente un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de C.

En los compuestos de la fórmula IB o de la fórmula IB-1, como se describió anteriormente, R es preferiblemente OH y/o alquil O.

30 En los compuestos de la fórmula IB o de la fórmula IB-1, como se describió anteriormente, n es preferiblemente 0, 1, 2 o 3.

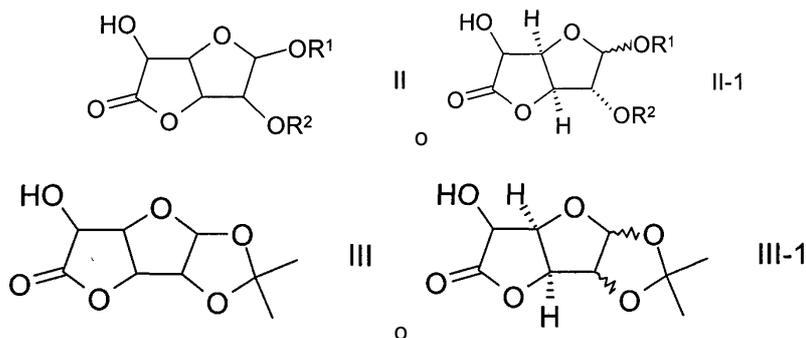
Otro objetivo de la invención son los compuestos





5 Los compuestos de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IC o IC-1 como se describió anteriormente, y también las sustancias de partida para su preparación, son parcialmente obtenibles en el comercio o son preparados de acuerdo con métodos de por sí conocidos, como se describen en la literatura (por ejemplo en los trabajos estándar como Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, editorial Georg-thieme, Stuttgart), y concretamente bajo condiciones de reacción que son conocidas y adecuadas para las reacciones mencionadas. También al respecto puede hacerse uso de variantes de por sí conocidas, no mencionadas aquí en detalle.

10 Como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, por regla general la sustancia de partida adecuada para los compuestos de la fórmula I o fórmula I-1 es la glucuronolactona de las fórmulas II o II-1 o, para compuestos de las fórmulas IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 es la glucuronolactonacetónida de las fórmulas III o III-1,



15 Los compuestos de las fórmulas III o III-1, en las cuales R¹ y R² forman conjuntamente un anillo de cinco miembros, surgen por ejemplo por reacción de catálisis ácida (de Lewis) de glucuronolactona con acetona.

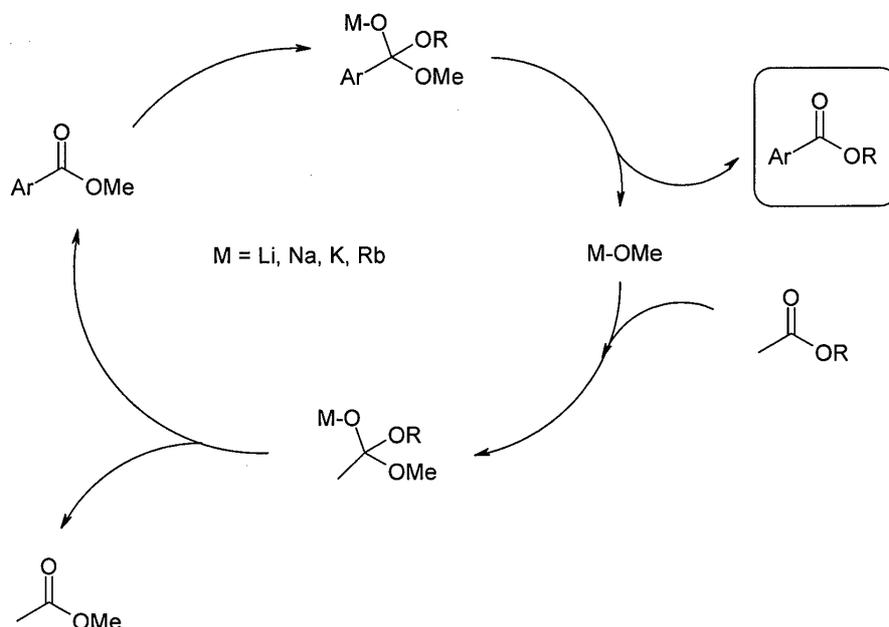
20 La síntesis de los compuestos de las fórmulas II o II-1, en las cuales R¹ y R² son en cada caso independientemente uno de otro H o un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C, con la condición de que R¹ o R² pueden ser H, como se describió anteriormente, ocurre por reacción de glucuronolactona con un alcohol correspondiente. Por regla general la reacción tiene lugar bajo catálisis ácida. Las condiciones exactas de reacción de estas eterificaciones son bien conocidas por el experto en síntesis. La cinética de los dos grupos OH en la glucuronolactona o el compuesto de la fórmula II o de la fórmula II-1 es diferente, de modo que la eterificación puede ser modulada de modo correspondiente por la dosificación y química de los grupos protectores.

25 La introducción del sustituyente R³ en los compuestos de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 ocurre mediante una esterificación. Las sustancias de partida de las fórmulas II, II-1, III o III-1 son transformadas usando la reacción Schotten-Baumann con un cloruro de ácido R³-C(=O)-Cl, en la que R³ tiene un significado mencionado anteriormente o como se menciona preferiblemente. Por regla general, la esterificación es ejecutada en presencia

de bases, como por ejemplo trietilamina o piridina. En la denominada variante de Einhorn se agrega adicionalmente dimetilaminopiridina, para la activación. Aparte del uso de cloruro de ácido, como se describió anteriormente, pueden usarse también bromuro de ácido o anhídridos o ésteres activos del ácido $R^3-C(=O)-OH$. En Esterification: Methods, Reactions, and Applications, autor: Prof. Dr. Junzo Otera, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, ISBN 9783527304905 se describen condiciones adecuadas de reacción para la esterificación con ayuda de ésteres activos, en particular en el capítulo uno 1, cuyo respectivo contenido pertenece expresamente también al contenido de divulgación de este documento.

Un procedimiento alternativo para la preparación de los compuestos de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 es la transesterificación de ésteres de metilo de los ácidos de la fórmula $R^3-C(=O)-OH$ según K. Mori et al, Tetrahedron Lett. 1973, 14, 790-791. Al respecto, las sustancias de partida de las fórmulas II, II-1, III o III-1 son usadas en exceso y se trabaja con cantidades catalíticas de iones cianuro.

Un procedimiento alternativo para la preparación de los compuestos de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 consiste en la reacción del metiléster de ácido carboxílico del componente aromático deseado, en presencia de la forma acetilada de la glucuronolactonacetónida, bajo la influencia de una base de alcoholato según el esquema de reacción general

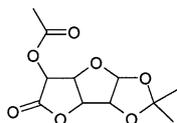


Ar representa los sustituyentes R^3 , el cual significa un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(alquil)_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o

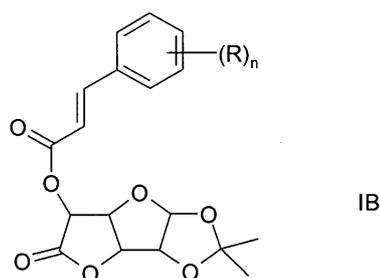
es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH_2 , alquil NH, $N(alquil)_2$, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O.



significa en el esquema indicado anteriormente



Otro objetivo de la invención es también un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula IB,

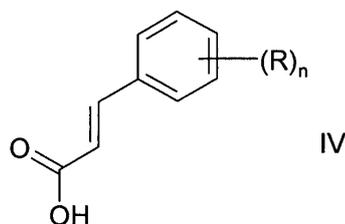


en el que

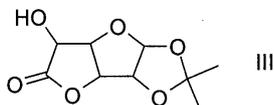
n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y

- 5 R significa en cada caso independientemente uno de otro alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O y alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones,

caracterizado porque un éster activo, un cloruro de ácido, un bromuro de ácido o metiléster del ácido de la fórmula IV, en la que R y n tienen un significado indicado anteriormente o significado indicado de modo preferido,



- 10 reaccionan con un compuesto de la fórmula III



Las correspondientes realizaciones generales para la síntesis de los compuestos de la fórmula I son válidas también para este procedimiento.

- 15 Otro objetivo de la invención son las preparaciones cosméticas, farmacéuticas y/o dermatológicas, que contienen un compuesto de la fórmula IB, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente o un compuesto de las fórmulas (Ia) a (If). Preferiblemente, la preparación contiene el al menos un compuesto de la fórmula IB o IB-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, en una cantidad de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso y de modo muy particular preferiblemente en una cantidad de 1 a 8 % en peso, referida a la cantidad total de la preparación.

- 20 Otro objetivo de la invención son preparaciones cosméticas, farmacéuticas y/o dermatológicas que contienen dihidroxiacetona (DHA) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente.

- 25 Otro objetivo de la invención son preparaciones cosméticas, farmacéuticas y/o dermatológicas, que contienen dihidroxiacetona (DHA) y al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente.

Preferiblemente la preparación contiene al menos dihidroxiacetona en una cantidad de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso y de modo muy particular preferiblemente en una cantidad de 1 a 8 % en peso, referida a la cantidad total de la preparación.

- 30 Preferiblemente la preparación contiene el al menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, en una cantidad de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso y de modo muy particular preferiblemente en una cantidad de 1 a 8 % en peso, referida a la cantidad total de la preparación.

Al respecto, las preparaciones son preparaciones de aplicación tópica, es decir formulaciones o productos

5 medicinales cosméticos o dermatológicos. Las preparaciones contienen en este caso un soporte cosmético o dermatológico adecuado y, dependiendo del perfil deseado de propiedades, opcionalmente otros ingredientes adecuados. Si son preparaciones farmacéuticas, entonces en este caso las preparaciones contienen un soporte farmacéuticamente compatible y opcionalmente otros principios activos farmacéuticos. Si es un producto medicinal, entonces se elige un soporte compatible con productos medicinales.

En el sentido de la invención, aplicable por vía tópica significa que la preparación es aplicada exterior y localmente, es decir que la preparación tiene que ser adecuada por ejemplo para poder ser aplicada sobre la piel.

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

10 Las preparaciones pueden comprender o contener los componentes necesarios u opcionales mencionados, consistir en esencialmente o consistir en ellos. Todos los compuestos o componentes que pueden ser usados en las preparaciones, son conocidos y pueden ser comprados o pueden ser sintetizados de acuerdo con procedimientos conocidos.

En las reivindicaciones se divulgan otras combinaciones preferidas de formas de realización.

15 Las preparaciones cosméticas son particularmente preferidas de acuerdo con la invención.

20 Las preparaciones pueden contener de manera preferida sustancias auxiliares, como por ejemplo aceites cosméticos (por ejemplo triglicéridos caprílico/cáprico, alquil C₁₂₋₁₅ benzoatos, isopropilmiristato, arilalquil benzoatos como por ejemplo fenetilbenzoato (X-tend 226) o componentes de aceite de la marca Cosmacol como dimiristil tartrato, tri alquil C_{14-C15} citratos, alquil C_{12-C13} lactatos, tridecil salicilatos, alquil C_{12-C13} octanoatos, alquil C_{12-C13} malatos, alquil C_{12-C13} citratos, alquil C_{12-C13} tartratos), o sustancias auxiliares polares próticas (por ejemplo propilenglicol, glicerina, isopropanol, etanol) o los denominados mediadores de disolución (por ejemplo butilftalimida, isopropilftalimida, dimetilisorbida). Son aceites cosméticos muy particularmente preferidos alquil C_{12-C13} lactatos, obtenibles comercialmente como Cosmacol ELI y fenetilbenzoato, obtenible comercialmente como X-tend 226.

25 En el uso sobre la piel humana, las preparaciones con propiedades de autobronceador, en particular aquellas que contienen dihidroxiacetona, tienden a presentar malos olores que presumiblemente son causados por productos de degradación de la dihidroxiacetona en sí misma o por productos de reacciones secundarias y que son percibidas parcialmente como desagradables por el usuario. Se ha mostrado que estos malos olores son evitados con el uso de captores de formaldehído y/o flavonoides. Por ello, las preparaciones de acuerdo con la invención que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, así como los compuestos individuales y por lo menos un autobronceador, pueden contener preferiblemente también captores de formaldehído así como dado el caso flavonoides, para el mejoramiento del olor.

35 Los compuestos de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, reivindicados para las preparaciones de acuerdo con la invención así como los correspondientes compuestos individuales, pueden contribuir sin embargo también al mejoramiento del olor. En particular, los compuestos de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 como se describió anteriormente, se distinguen porque en almacenamiento en una preparación no generan malos olores.

40 Preferiblemente el captor de formaldehído es elegido de entre el grupo de sulfito de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio. De modo particular se prefiere una preparación que contenga en combinación DHA Plus, una mezcla de DHA, disulfito de sodio y estearato de magnesio.

DHA Plus es una mezcla de producto que para el enmascaramiento, eliminación o neutralización de formaldehído contiene metabisulfito de sodio, con el mismo significado de Na₂S₂O₅ o INCI: disulfito de sodio. La adición de metabisulfito de sodio en formulaciones listas conduce a significativa reducción o represión del olor desagradable. DHA Plus es distribuido por la compañía Merck, Darmstadt.

45 La preparación de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, puede contener de manera particularmente preferida flavonoides para el mejoramiento del olor y dado el caso para acelerar el bronceado.

50 Al respecto, el flavonoide actúa adicionalmente como estabilizante para el autobronceador o para las sustancias de autobronceado y/o reduce o evita o mejora los malos olores que dependen del almacenamiento, que pueden surgir también por los aditivos o sustancias auxiliares contenidos.

Preferiblemente es un flavonoide, en el cual uno o varios grupos hidroxilo fenólicos están bloqueados por formación

de éter o de éster. Al respecto, por ejemplo flavonoides sustituidos con hidroxietilo, como preferiblemente troxerutina, troxequeretina, troxeisoqueretina o troxeluteolina, y sulfatos de flavonoide o fosfatos de flavonoide, como preferiblemente sulfato de rutina, han probado ser flavonoides particularmente bien adecuados. En el sentido del uso de acuerdo con la invención, se prefieren particularmente sulfato de rutina y troxerutina. De modo muy particular se prefiere el uso de troxerutina.

Los flavonoides preferidos disponen de un cuerpo básico de flavano que no tiene carga positiva. Se presume que mediante estos flavonoides, iones metálicos como por ejemplo $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ están formando complejos y así se impiden o se reducen los procesos de autooxidación por sustancias odoríferas o compuestos cuya degradación conduce a malos olores.

Se prefiere particularmente una preparación, que aparte de por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, contiene DHA Rapid. DHA Rapid es una mezcla de productos que contiene dihidroxiacetona y troxerutina, de la compañía Merck, Darmstadt. Esta preparación particularmente preferida puede contener dado el caso también aún un captor de formaldehído, por ejemplo disulfito de sodio.

En el documento alemán DE 10 2007 013 368 A1, cuyo contenido al respecto pertenece expresamente también al contenido de divulgación del presente documento, se describen las correspondientes mezclas previas y preparaciones, que contienen captores de formaldehído así como dado el caso flavonoides, para el mejoramiento del olor en la piel.

Un objetivo de la invención es también un procedimiento para la producción de una preparación, como se describió anteriormente, en el que por lo menos un compuesto de acuerdo con las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1 como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, se mezcla con un vehículo y dado el caso con otras sustancias auxiliares o principios activos. Entonces se añade dado el caso al menos otra sustancia autobronceadora y se mezcla y por último se agrega dihidroxiacetona y se mezcla. Los vehículos así como sustancias auxiliares o principios activos adecuados son descritos en detalle en la siguiente parte.

En las preparaciones descritas, que de acuerdo con la invención contienen por lo menos un compuesto de acuerdo con las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, y dihidroxiacetona, pueden estar presentes también además pigmentos coloreados, en los que no se limita la construcción de capa de los pigmentos.

Preferiblemente, para uso de 0,5 a 5 % en peso el pigmento coloreado debería ser color piel o marrón. La elección del pigmento correspondiente es familiar para el experto.

Las preparaciones preferidas pueden contener, aparte de los compuestos de acuerdo con las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, por lo menos dihidroxiacetona como sustancia para autobronceado así como los dado el caso otros ingredientes, otros filtros orgánicos, los denominados filtros hidrofílicos o lipofílicos protectores contra el sol, que son eficaces en el intervalo UVA y/o intervalo UVB y (/o intervalo IR y/o VIS (sustancia que absorbe). Estas sustancias pueden ser elegidas en particular de entre derivados de ácido cinámico, derivados de ácido salicílico, derivados de alcanfor, derivados de triazina, derivados de β,β -difenilacrilato, derivados de ácido p-aminobenzoico así como filtros poliméricos y filtros de silicona, que están descritos en el documento WO-93/04665. En los documentos EP-a 0 487 404 así como WO2009/077356 se indican otros ejemplos de filtros orgánicos. A continuación se nombran los filtros UV mencionados usualmente acuerdo con la nomenclatura INCI.

Las sustancias orgánicas protectoras contra UV adecuadas son elegidas preferiblemente de entre la siguiente lista:

ácido para-aminobenzoico y sus derivados: PABA, etil PABA, etil dihidroxipropil PABA, etilhexil dimetilPABA, distribuidos por ejemplo bajo el nombre "Escalol 507" de la compañía ISP, gliceril PABA, PEG-25 PABA, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Uvinul P25" de la compañía BASF.

Salicilatos: Homosalatos, distribuidos bajo el nombre "Eusolex HMS" de la compañía Merck; etilhexil salicilatos, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Neo Heliopan OS" de la compañía Symrise, dipropilén glicol salicilatos, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Dipsal" de la compañía Scher, TEA salicilatos, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Neo Heliopan TS" de la compañía Symrise.

Derivados de β,β -difenilacrilatos: Octocrileno, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Eusolex® OCR" de la compañía Merck, "Uvinul N539" de la compañía BASF, etocrileno, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Uvinul N35" de la compañía BASF. Además por ejemplo metoxicrileno, distribuido bajo el nombre Solastay S1 de la compañía Hallstar.

Derivados de benzofenona: Benzophenone-1, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Uvinul 400"; Benzophenone-2, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Uvinul D50" ; Benzophenone-3 u Oxibenzona, por ejemplo distribuidas

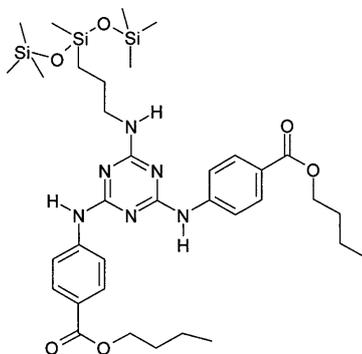
bajo el nombre "Uvinul M40"; Benzophenone-4, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Uvinul MS40" ; Benzophenone-9, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Uvinul DS-49" de la compañía BASF, Benzophenone-5, Benzophenone-6, por ejemplo distribuidas bajo el nombre "Helisorb 11" de la compañía Norquay, Benzophenone-8, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Spectra-Sorb UV-24" de la compañía American Cyanamid, Benzophenone-12 n-hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoatos o 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, distribuida por la compañía Merck, Darmstadt bajo el nombre Eusolex® 4360.

Derivados de bencilidenalcanfor: 3-bencilidenalcanfor, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Mexoryl SD" de la compañía Chimex, 4-metilbencilidenalcanfor, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Eusolex 6300" de la compañía Merck, ácido bencilidenalcanforsulfónico, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Mexoryl SL" de la compañía Chimex, alcanfor benzalconio metosulfato, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Mexoryl SO" de la compañía Chimex, ácido tereftalidenedialcanforsulfónico, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Mexoryl SX" de la compañía Chimex, poli(acrilamido)metilbencilidenalcanfor distribuido bajo el nombre "Mexoryl SW" de la compañía Chimex.

Derivados de fenilbencimidazol: ácido fenilbencimidazolsulfónico, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Eusolex 232" de la compañía Merck, fenil dibencimidazol tetrasulfonato de disodio, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Neo Heliopan AP" de la compañía Symrise.

Derivados de fenilbenzotriazol: Drometrizol trisiloxanos, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Silatrizole" de la compañía Rhodia Chimie, metilbis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol en forma sólida, por ejemplo distribuido bajo el nombre "MIXXIM BB/100" de la compañía Fairmount Chemical, o en forma micronizada como dispersión acuosa, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Tinosorb M" de la compañía BASF.

Derivados de triazina: Etilhexiltriazona, por ejemplo distribuida bajo el nombre "Uvinul T150" de la compañía BASF, dietilhexilbutamidotriazona, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Uvasorb HEB" de la compañía Sigma 3V. Otros derivados que son ejemplo de triazinas son 2,4,6-tris(disisobutil 4'-aminobenzalmalonatos)-s-triazina, o 2,4,6-tris-(bifenil)-1,3,5-triazina, butil 4-({4-([4-(butoxicarbonil)fenil]amino)-6-[(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil)propil]amino]-1,3,5-triazin-2-il]amino)benzoatos, distribuidos bajo el nombre Mexoryl SBS. Estructura de Mexoryl SBS:



así como bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina, por ejemplo distribuida bajo el nombre Tinosorb S por la compañía BASF.

derivados de antranilina: Mentil antranilatos, por ejemplo distribuidos bajo el nombre "Neo Heliopan MA" de la compañía Symrise.

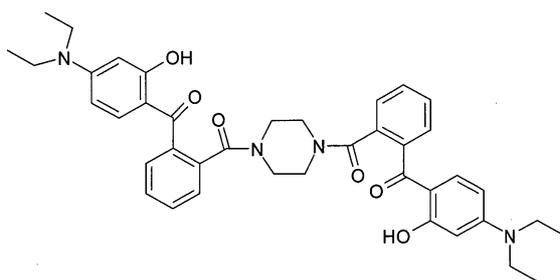
Derivados de imidazol: Etilhexildimetoxibencilidendioimidazolin propionato.

Derivados de benzalmalonato: poliorganosiloxanos que contienen grupos funcionales benzalmalonato, como por ejemplo Polysilicone-15, por ejemplo distribuido bajo el nombre "Parsol SLX" de la compañía Hoffmann LaRoche.

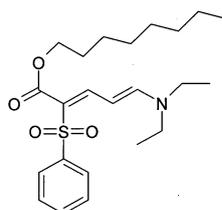
Derivados de 4,4-diarilbutadieno: 1,1-dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno.

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

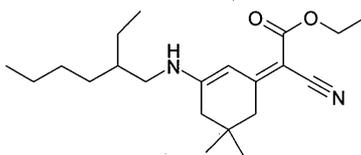
Derivados de piperazina como por ejemplo el compuesto



o el filtro UV de las siguientes estructuras

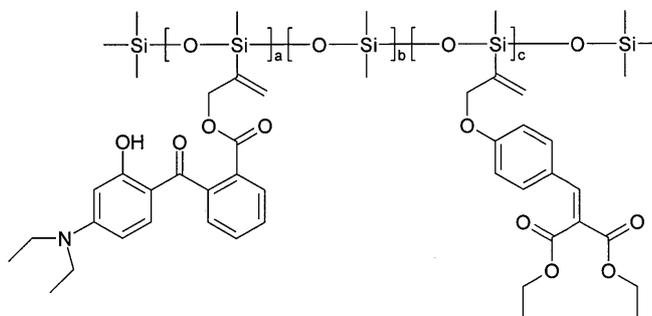


o



5

Preferiblemente pueden combinarse también con filtros UV a base de copolímeros de polisiloxano con una distribución aleatoria de acuerdo con la siguiente fórmula, en la que por ejemplo a = 1,2; b= 58 y c=2,8:



10 Por regla general, estos filtros UV orgánicos son incorporados en formulaciones en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, preferiblemente 1 % en peso - 10 % en peso.

Las preparaciones pueden contener, aparte de los compuestos de la fórmula I, por lo menos dihidroxiacetona como sustancia para autobronceado así como los dado el caso otros filtros UV orgánicos, como se describió anteriormente, otros filtros UV inorgánicos, denominados filtros UV en partículas.

Estas combinaciones con filtros UV son posibles tanto como polvo como también como dispersión o pasta.

15 Para ello se prefieren tanto aquellos del grupo de los dióxidos de titanio como por ejemplo dióxido de titanio recubierto (por ejemplo Eusolex® T-2000, Eusolex®T-aQUA, Eusolex®T-aVO, Eusolex®T-OLEO), óxidos de zinc (por ejemplo Sachtotec®), óxidos de hierro o también óxidos de cerio y/u óxido de zirconio.

20 Además, puede preferirse cuando las preparaciones contienen filtros UV inorgánicos, que fueron tratados posteriormente con métodos corrientes, como se describen por ejemplo en Cosmetics & Toiletries, 1990, 105, 53-64. Para ello pueden elegirse aquí uno o varios de los siguientes componentes de tratamiento posterior: aminoácidos, cera de abejas, ácidos grasos, alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos, lecitina, fosfolípidos, sales de ácidos grasos de sodio, potasio, zinc, hierro o aluminio, polietileno, siliconas, proteínas (en particular colágeno o elastina), alcanolaminas, dióxido de silicio, óxido aluminio, otros óxidos metálicos, fosfatos como hexametáfosfato de sodio o glicerina.

Estos filtros UV inorgánicos son incorporados en las preparaciones por regla general en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, preferiblemente 2 % en peso - 10 % en peso.

Mediante la combinación de uno o varios de los compuestos mencionados con acción de filtro UV, puede optimizarse el efecto protector frente a la acción dañina de la radiación UV.

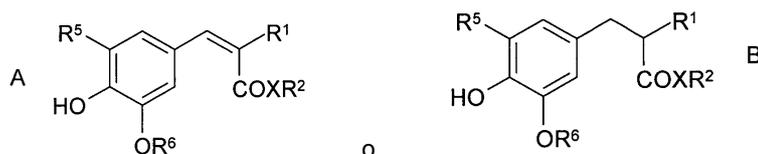
- 5 Todos los filtros UV mencionados pueden ser usados también en forma encapsulada. En particular, es ventajoso usar filtros UV orgánicos en forma encapsulada.

Las preparaciones preferidas pueden contener también por lo menos otro principio activo farmacéutico, por ejemplo elegido de entre antioxidantes, principios activos contra el envejecimiento, antiarrugas, antiescamas, antiacné, desodorantes, principios activos contra la celulitis, principios activos que aclaran la piel o vitaminas.

- 10 Puede mejorarse el efecto protector contra la tensión oxidativa o contra la acción de radicales, cuando los agentes o preparaciones de acuerdo con la invención contienen uno o varios antioxidantes, en el que en ningún caso causa al experto dificultades la selección de antioxidantes con acción rápida o retardada adecuados.

A partir de la literatura especializada existen muchas sustancias conocidas y aprobadas, que pueden ser usadas como antioxidantes, por ejemplo aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptofano) y sus derivados, imidazoles, (por ejemplo ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotenoides, carotenos (por ejemplo α -caroteno, β -caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus glicosil-, N-acetil-, metil-, etil-, propil-, amil-, butil- y lauril-, palmitoil-, oleil-, γ -linoleil-, colesteril- y glicerilésteres) así como sus sales, dilauriltiodipropionato, disteariltiodipropionato, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosificaciones compatibles muy bajas (por ejemplo pmol a μ mol/kg), además, quelantes de (metal), (por ejemplo ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido galénico, extracto de bilis, bilirubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados, vitamina C y derivados (por ejemplo ascorbilpalmitato, ascorbilfosfato de magnesio, ascorbilacetato), tocoferoles y derivados (por ejemplo acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (por ejemplo palmitato de vitamina A) así como coniferilbenzoato de la resina de benzoina, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido nordohidroguayarático, trihidroxibutirofenona, quercitina, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, zinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo seleniometonina), estilbeno y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbeno, trans- óxido de estilbeno).

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



- 35 en las que

R¹ puede ser elegido de entre el grupo -C(O)CH₃, -CO₂R³, -C(O)NH₂ y -C(O)N(R⁴)₂,

X es O o NH,

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

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

- 40 R⁴ es independientemente uno de otro H o alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C,

R⁵ es alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C o alcoxi lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C y

- 45 R⁶ es alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, preferiblemente derivados de ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-malónico y/o ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-malónico, de modo particular preferiblemente bis-(2-etilhexil)éster del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)-malónico (por ejemplo Oxinex® ST Liquid) y/o bis-(2-etilhexil)éster del ácido 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxibencil)-malónico (por ejemplo RonaCare® AP).

Así mismo son adecuadas mezclas de antioxidantes para el uso en los agentes o preparaciones de acuerdo con la

invención. Son mezclas conocidas y disponibles en el mercado por ejemplo mezclas que contienen como ingrediente activo lecitina, L-(+)-ascorbilpalmitato y ácido cítrico (por ejemplo (por ejemplo Oxinex® AP), tocoferoles naturales, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (por ejemplo Oxinex® K LIQUID), extracto de tocoferol de fuentes naturales, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido L-(+)-ascórbico y ácido cítrico (por ejemplo Oxinex® L LIQUID), DL- α -tocoferol, L-(+)-ascorbilpalmitato, ácido cítrico y lecitina (por ejemplo Oxinex® LM) o butilhidroxitolueno (BHT), L-(+)-ascorbilpalmitato y ácido cítrico (por ejemplo Oxinex® 2004). Tales antioxidantes son usados con compuestos de la fórmula I en tales composiciones, comúnmente en relaciones en el intervalo de 1000:1 a 1:1000, preferiblemente en cantidades de 100:1 a 1:100.

Son principios activos contra el envejecimiento adecuados, en particular para preparaciones que cuidan la piel, preferiblemente los denominados solutos compatibles. Como solutos compatibles se eligen preferiblemente sustancias del grupo consistente en ácidos pirimidincarboxílicos (como ectoína e hidroiectoína), prolina, betaina, glutamina, difosfoglicerato cíclico, N-acetilornitina, óxido de N-trimetilamina di-mio-inositol-fosfato (DIP), 2,3-difosfoglicerato cíclico (cDPG), 1,1- diglicerín-fosfato (DGP), β -manosilglicerato (firoina), β - manosilgliceramida (firoina-A) o/y dimanosil-di-inositolfosfato (DMIP) o se usa un isómero óptico, derivado, por ejemplo un ácido, una sal o éster de estos compuestos o combinaciones de ellos.

Adicionalmente, como principios activos contra el envejecimiento pueden usarse productos de la compañía Merck como por ejemplo 5,7-dihidroxi-2-metil-cromona, comercializado bajo el nombre comercial RonaCare®Luremine, o el producto comercial RonaCare®Isoquercetina, RonaCare®Tilirosid o RonaCare®Ciclopeptide 5.

Las preparaciones pueden contener también uno o varios otros principios activos que aclaran la piel o principios activos de despigmentación sinónimos, como se describió anteriormente. Los principios activos que aclaran la piel pueden ser en principio todos los principios activos conocidos por los expertos. Anteriormente se describieron ejemplos de compuestos con actividad aclaradora de la piel, en particular son hidroquinona, ácido cójico, arbutina, aloesina, niacinamida, ácido azelaico, ácido elágico, extracto de moral, ascorbil-fosfato de magnesio, extracto de raíz de regaliz, emblica, ácido ascórbico, rucinol, (R)-2-((R)-3,4-dihidroxi-5-oxo-2,5-dihidro-furan-2-il)-2-hidroxietil éster de ácido (E)-3-(4-metoxifenil)-acrílico o 1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)-1,3-propanodiol.

Como otros ingredientes, las preparaciones que van a ser usadas pueden contener vitaminas.

Se prefieren vitaminas y derivados de vitaminas elegidos de entre vitamina A, vitamina-A-propionato, vitamina-A-palmitato, vitamina-A-acetato, retinol, vitamina B, clorhidrato de cloruro de tiamina (vitamina B1), riboflavina (vitamina B2), nicotinamida, vitamina C (ácido ascórbico), vitamina D, ergocalciferol (vitamina D2), vitamina E, DL- α -tocoferol, tocoferol-E-acetato, tocoferolhidrogenosuccinato, vitamina K1, esculina (principio activo de vitamina P), (vitamina B1), ácido nicotínico (niacina), piridoxina, piridoxal, piridoxamina, (vitamina B6), ácido pantoténico, biotina, ácido fólico y cobalamina (vitamina B12), en particular preferiblemente vitamina-A-palmitato, vitamina C y sus derivados, DL- α -tocoferol, tocoferol-E-acetato, ácido nicotínico, ácido pantoténico y biotina. A las vitaminas se añaden las mezclas previas o preparaciones que contienen flavonoides, comúnmente para usos cosméticos en intervalos de 0,01 a 5,0 % en peso, referido al peso total.

Los retinoides descritos son simultáneamente también principios activos eficaces contra la celulitis. Un principio activo contra la celulitis así mismo conocido es la cafeína.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención pueden combinarse con todos los principios activos y sustancias auxiliares, como se lista de manera sistemática en el documento WO2009/098139. En particular estas sustancias pertenecen a las categorías de uso citadas allí "Moisturizers and Humectants", "Desquamating agents", "Agents for improving the barrier function", "Depigmenting Agents", "Antioxidants", "Dermo-relaxing or dermo-decontracting agents", "Antiglication agents", "Agents for stimulating the synthesis of dermal and/or epidermal macromolecules and/or for preventing their degradation", "Agents for stimulating fibroblast or keratinocyte proliferation and/or keratinocyte differentiation", "Agents for promoting the maturation of the horny envelope", "NO-synthase inhibitors", "Periferal benzodiazepine receptor (PBR) antagonists", "Agents for increasing the activity of the sebaceous glands", "Agents for stimulating the energy metabolism of cells", "Tensioning agents", "Fat-restructuring agents", "Sliming agents", "Agents for promoting the cutaneous microcirculation", "Calmatives or anti-irritants", "Sebo-regulating or anti-seborrheic agents", "Astringents", "Cicatrizing agents", "Anti-inflammatory agents", "Antiacne agents". El contenido del documento WO 2009/098139 pertenece expresamente también al contenido de divulgación del presente documento.

Los componentes mencionados de la preparación pueden ser incorporados de manera corriente, con ayuda de técnicas, que son bien conocidas por los expertos.

Son adecuadas las preparaciones para una aplicación externa, por ejemplo como cremas o leches (aceite en agua, agua en aceite, aceite en agua en aceite, agua en aceite en agua), como loción o emulsión, en forma de geles o soluciones oleoso-alcohólicas, oleoso-acuosas o acuoso-alcohólicas que pueden ser atomizadas sobre la piel.

Pueden estar presentes como lápices sólidos o estar fabricados como aerosol.

Como formas de aplicación de las preparaciones que van a ser usadas, se mencionan preferiblemente: soluciones, suspensiones, lociones, emulsiones, emulsiones PIT, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, preparados para limpieza que tienen tensioactivo, aceites, parches en aerosol, compresas, vendajes y atomizados.

- 5 Las sustancias auxiliares preferidas provienen de agentes conservantes, estabilizantes, promotores de disolución, colorantes, mejoradores de olor.

Pomadas, pastas, cremas y geles pueden contener las sustancias vehículo corrientes, que son adecuadas para la administración tópica, por ejemplo grasas animales y vegetales, ceras, parafinas, almidones, tragacanto, derivados de celulosa, polietilenglicoles, siliconas, bentonita, ácido silícico, talco y óxido de zinc o mezclas de estas sustancias.

- 10

Polvos y atomizados pueden contener las sustancias vehículo corrientes, por ejemplo lactosa, talco, ácido silícico, hidróxido de aluminio, silicato de calcio y polvo de poliamida o mezclas de estas sustancias. Los atomizados pueden contener adicionalmente los agentes propelentes fácilmente volátiles, licuados corrientes, por ejemplo clorofluorocarbonos, propano/butano o dimetiléter. También se utiliza de manera ventajosa aire a presión.

- 15 Las soluciones y emulsiones pueden contener las sustancias vehículo corrientes como solventes, promotores de disolución y emulsificantes, por ejemplo agua, etanol, isopropanol, etilcarbonato, etilacetato, bencilalcohol, bencilbenzoato, propilenglicol, 1,3-butilglicol, aceites, aceite de semilla de algodón, aceite de maní, aceite de germen de maíz, aceite de oliva, aceite de ricino y aceite de sésamo, ésteres de glicerina y ácidos grasos, polietilenglicoles y ésteres de ácidos grasos de sorbitano o mezclas de estas sustancias.

- 20 En general un promotor de disolución preferido es 2-isopropil-5-metilciclohexancarboxilato de alanina metiléster.

Las suspensiones pueden contener las sustancias vehículo corrientes, como diluyentes líquidos, por ejemplo agua, etanol o propilenglicol, agentes de suspensión, por ejemplo isoestearilalcoholes etoxilados, ésteres de polioxietilensorbitol y ésteres de polioxietilensorbitano, celulosa microcristalina, metahidróxido de aluminio, bentonita, agar-agar y tragacanto o mezclas de estas sustancias.

- 25 Los jabones pueden contener las sustancias vehículo corrientes, sales alcalinas de ácidos grasos, sales de semiésteres de ácidos grasos, hidrolizados de proteína y ácidos grasos, isotionatos, lanolina, alcoholes grasos, aceites vegetales, extractos de plantas, glicerina, azúcar o mezclas de estas sustancias.

- 30 Los productos de limpieza que tienen tensioactivo pueden contener las sustancias vehículo corrientes como sales de sulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de alcoholes grasos, semiésteres de ácido sulfosuccínico, hidrolizados de proteína de huevo y ácidos grasos, isotionatos, derivados de imidazolinio, metiltauratos, sarcosinatos, étersulfatos de amida grasa, alquilamidobetainas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites vegetales y sintéticos, derivados de lanolina, ésteres etoxilados de ácidos grasos y glicerina o mezclas de estas sustancias.

- 35 Los aceites para la cara y el cuerpo pueden contener las sustancias vehículo corrientes como aceites sintéticos como ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aceites de silicona, aceites naturales, como aceites vegetales y extractos vegetales oleosos, aceites de parafina, aceites de lanolina o mezclas de estas sustancias.

Otras formas de aplicación cosmética típica son también lápices labiales, lápices para el cuidado labial, maquillaje en polvo, emulsiones y ceras así como preparados protectores contra el sol, para antes y después de exposición al sol.

- 40 A las formas preferidas de preparación pertenecen en particular también las emulsiones.

Las emulsiones son ventajosas y contienen por ejemplo los aceites, grasas y ceras mencionados y otros cuerpos grasos, así como agua y un emulsificante, como se usa corrientemente para un tipo de preparación así.

La fase de lípidos puede ser elegida ventajosamente de entre los siguientes grupos de sustancias:

- aceites minerales, serás minerales

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

- grasas, ceras y otros cuerpos grasos sintéticos y naturales, preferiblemente ésteres de ácidos grasos con alcoholes de bajo número de C, por ejemplo con isopropanol, propilenglicol o glicerina, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanoicos de bajo número de C o con ácidos grasos;

- aceites de silicona como dimetilpolisiloxanos, dietilpolisiloxanos, difenilpolisiloxanos así como formas mixtas de ellos.

5 En el sentido de la presente invención, la fase oleosa de las emulsiones, oleogeles o hidrodispersiones o lipodispersiones es elegida ventajosamente de entre el grupo de los ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C, de entre el grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados con una longitud de cadena de 3 a 30 átomos de C.

10 La fase acuosa de las preparaciones que van a ser usadas contiene de manera ventajosa dado el caso alcoholes, dioles o polioles de bajo número de C, así como sus éteres, preferiblemente etanol, isopropanol, propilenglicol, glicerina, etilenglicol, etilenglicolmonoetil- o -monobutiléter, propilenglicolmonometil-, -monoetil- o -monobutiléter, dietilenglicolmonometil- o -monoetiléter y productos análogos, además alcoholes de bajo número de C, por ejemplo etanol, isopropanol, 1,2-propanodiol, glicerina así como en particular uno o varios agentes espesantes, el cual o los cuales son elegidos ventajosamente de entre el grupo de dióxido de silicio, silicatos de aluminio, polisacáridos derivados, por ejemplo ácido hialurónico, goma xantano, hidroxipropilmetilcelulosa, de modo particularmente ventajoso de entre el grupo de los poliacrilatos, preferiblemente un poliacrilato del grupo de los denominados carbopoles, por ejemplo carbopoles de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984, en cada caso individualmente o en combinación.

20 La preparación puede contener adyuvantes cosméticos, que son usados comúnmente en este tipo de preparaciones, como por ejemplo espesantes, agentes plastificantes, humectantes, sustancias con actividad superficial, emulsificantes, agentes conservantes, agentes contra la formación de espuma, perfumes, ceras, lanolina, propelentes, colorantes y/o pigmentos, y otros ingredientes usados comúnmente en los cosméticos.

25 Los compuestos de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, son usados en particular en agentes para colorear fibras que contienen queratina, en particular para colorear cabellos humanos, que son elegidos por ejemplo de entre un fijador de color, una loción de tinte de color, una espuma de tinte de color, un enjuague de color, un gel de color o una crema de color. Sin embargo, pueden estar presentes también en agentes para el coloreado permanente del cabello, por ejemplo en sistemas de varios componentes.

30 Los correspondientes agentes para colorear fibras que contienen queratina, como se describió anteriormente, contienen el/los compuesto(s) de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, preferiblemente en cantidades por encima de 0,01 % en peso y por debajo de 10 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del agente. Los agentes preferidos para colorear fibras que contienen queratina se caracterizan porque contienen el/los compuesto(s) de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2,5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,25 a 1,5 % en peso y en particular de 0,4 a 1 % en peso, referidas en cada caso a la totalidad del agente.

40 Los agentes correspondientes que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, sirven para modificar el color de fibras que tienen queratina, como se describió anteriormente, en particular cabellos humanos. El cambio de color puede ocurrir sólo debido al/los compuesto(s) de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, pero los agentes pueden contener también adicionalmente otras sustancias que cambian el color, por ejemplo otros colorantes de acción directa y/o colorantes por oxidación. El por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, es usado preferiblemente en colorantes que contienen adicionalmente 0,001 a 5 % en peso de uno o varios precursores de colorantes por oxidación y/o colorantes de acción directa.

45 Los colorantes de oxidación directa surgen por acoplamiento oxidativo de uno o varios componentes de desarrollo mutuo o con uno o varios agentes de acoplamiento. Los componentes de acoplamiento y desarrollo son denominados también como precursores de colorantes por oxidación.

50 El agente para colorear las fibras que contienen queratina, que contiene por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente, puede ser formulado como agente de un componente, agente de dos componentes o como agente de tres componentes y ser aplicado de manera correspondiente. En particular, se ofrece una separación en sistemas de varios componentes, cuando se esperan o se temen incompatibilidades de los ingredientes. El agente que va a ser usado en tales sistemas es preparado por parte del usuario directamente antes del uso, mediante la mezcla de los componentes.

Por ejemplo, en el coloreado permanente frecuentemente se usa un agente que contiene agente oxidante como primer componente, separado de los otros colorantes que contienen los precursores de colorante por oxidación.

- Otro objetivo de la invención es un procedimiento para colorear fibras que contienen queratina, en el que se aplica un agente para colorear fibras que contienen queratina que contiene por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente o como se describe preferiblemente, por lo menos una vez al día o por lo menos dos veces o varias veces consecutivamente sobre la fibra que tiene queratina, se deja sobre la fibra algún tiempo, comúnmente aproximadamente 20 a 45 minutos, y a continuación se enjuaga nuevamente o se lava con un champú.
- El procedimiento de acuerdo con la invención descrito de este modo para colorear fibras que contienen queratina es muy suave, puesto que puede renunciarse al agente alcalino de tratamiento previo.
- Sin embargo, también es posible ejecutar un tratamiento previo de las fibras que contienen queratina y entonces aplicar el agente que contiene el por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1.
- Un agente de tratamiento previo así puede ser básico, ácido o neutro, sin embargo se le prefiere básico. Preferiblemente el agente de tratamiento previo exhibe NH_3 y/o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Comúnmente la etapa de tratamiento previo es ejecutada antes de la etapa de coloreado, pero también es imaginable una ejecución simultánea de la etapa de tratamiento previo y etapa de coloreado para la correspondiente formulación.
- Los correspondientes agentes para colorear que contienen por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, son fabricados mezclando, en particular dispersando y/o emulsificando o y/o disolviendo al menos un compuesto de acuerdo con las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, como se describió anteriormente, con al menos un vehículo y dado el caso sustancias auxiliares y/o sustancias de relleno adecuadas para preparaciones dermatológicas, cosméticas.
- Además, para poder ejecutar por ejemplo otros ajustes de color, los agentes que contienen el por lo menos un compuesto de las fórmulas I, I-1, IA, IA-1, IB, IB-1, IC o IC-1, y/o II, pueden contener otros componentes de colorantes por oxidación.
- Los componentes de acoplamiento permiten por regla general por lo menos una sustitución de un radical químico del agente de acoplamiento, por la forma oxidada del componente de desarrollo. Al respecto, se forma un enlace covalente entre el agente de acoplamiento y el componente de desarrollo. Los agentes de acoplamiento son preferiblemente compuestos cíclicos, que en el ciclo portan por lo menos dos grupos, elegidos de entre (i) grupos amino dado el caso sustituidos y/o (ii) grupos hidroxilo. Estos grupos están en conjugación por un sistema de enlace doble. Cuando el compuesto cíclico es un anillo de seis miembros, entonces los grupos mencionados se encuentran preferiblemente en posición orto o posición meta.
- Al respecto, en general reaccionan mutuamente los componentes de desarrollo y componentes de agente de acoplamiento, en cantidades aproximadamente molares. Cuando se ha probado como conveniente el uso molar, entonces no es desventajoso un cierto exceso de precursores individuales de colorantes por oxidación, de modo que los componentes de desarrollo y componentes de acoplamiento pueden estar en una relación molar de 1:0,5 a 1:3, en particular 1:1 a 1:2.
- Son componentes adecuados de colorantes por oxidación del tipo de desarrollo p-fenilendiamina y sus derivados. Las p-fenilendiaminas adecuadas son elegidas de entre uno o varios compuestos del grupo que está formado por p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-p-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)anilina, N,N-bis-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-2-cloroanilina, 2-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-fluor-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-hidroximetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N-etil-N-2-hidroxietyl-p-fenilendiamina, N-(2,3-dihidroxietyl)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina, 2-(2-acetilaminoetyl)-p-fenilendiamina, N-(2-metoxietyl)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano así como sus sales fisiológicamente compatibles. Otros derivados adecuados de p-fenilendiamina son elegidos de entre por lo menos un compuesto del grupo de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-(1,2-dihidroxietyl)-p-fenilendiamina, N,N-bis-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, N-(4-amino-3-metilfenil)-N-[3-(1H-imidazol-1-il)propil]amina, 2-metoximetil-p-fenilendiamina así como las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos.
- Como otros componentes de desarrollo adecuados pueden usarse compuestos que contienen por lo menos dos núcleos aromáticos, que están sustituidos con grupos amino y/o hidroxilo. Otros componentes adecuados de desarrollo son elegidos en particular de entre por lo menos un compuesto del grupo formado por N,N'-bis-(2-hidroxietyl)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropano-2-ol, N,N'-bis-(2-hidroxietyl)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis-(2-hidroxietyl)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-

6-aminobenzomorfolina, derivados de quinoxalina, como por ejemplo 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalina, y/o mezclas de dos o varios de estos compuestos de una o varias de estas clases.

Otros componentes de acoplamiento utilizables, como m-aminofenoles o sus derivados, son elegidos preferiblemente de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-dietilaminofenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamitio)benceno, 3-etilamino-4-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol y sus sales fisiológicamente compatibles.

Otros componentes de acoplamiento utilizables, como por ejemplo 3-diaminobencenos o sus derivados, son elegidos preferiblemente de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por m-fenilendiamina, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenil)propano, 2,6-bis(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-2-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil]amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)-5-metilfenilamina, 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)aminobenceno y sus sales fisiológicamente compatibles.

Otros componentes de acoplamiento utilizables, como por ejemplo o-diaminobencenos o sus derivados, son elegidos preferiblemente de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno y sus sales fisiológicamente compatibles.

Otros componentes de acoplamiento utilizables, como por ejemplo di- o trihidroxibencenos y sus derivados, son elegidos de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por resorcinol, resorcinolmonometiléter, 2-metilresorcinol, 5-metilresorcinol, 2,5-dimetilresorcinol, 2-clororesorcinol, 4-clororesorcinol, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenceno.

Otros componentes de acoplamiento utilizables, como por ejemplo derivados de piridina, son elegidos de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 3,4-diaminopiridina, 2-(2-metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 2-(4'-metoxifenil)amino-3-aminopiridin y sus sales fisiológicamente compatibles.

Como componente de acoplamiento se eligen derivados adecuados de naftaleno con por lo menos un grupo hidroxilo, de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil-1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,3-dihidroxi-naftaleno, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 1,8-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno y 2,3-dihidroxi-naftaleno.

Como componentes de acoplamiento, se eligen derivados adecuados de indol, de entre 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol y sus sales fisiológicamente compatibles.

Como componentes de acoplamiento, se eligen derivados adecuados de indolina, de entre 4-hidroxiindolina, 6-hidroxiindolina y 7-hidroxiindolina y sus sales fisiológicamente compatibles.

Como componentes de acoplamiento se eligen derivados adecuados de pirimidina, de entre por lo menos un compuesto del grupo que está formado por 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxi-2-metilpirimidina y sus sales fisiológicamente compatibles.

Se eligen componentes adecuados de acoplamiento entre 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 2-aminofenol, 3-fenilendiamina, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2-hidroxietilamino)benceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenil)propano, 2,6-bis(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietilamino)-2-metoxi-5-metilfenil}amino]amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil]amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)-5-metilfenilamina, 1-amino-3-bis-(2-hidroxietil)aminobenceno, resorcinol, 2-metilresorcinol, 4-clororesorcinol, 1,2,4-trihidroxibenceno, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 1,8-dihidroxi-naftaleno, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol, 7-hidroxiindol, 4-hidroxiindolina, 6-hidroxiindolina, 7-hidroxiindolina o mezclas de estos compuestos o sus sales fisiológicamente compatibles. Al respecto, se prefieren particularmente resorcinol, 2-metilresorcinol, 5-amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 2-

amino-3-hidroxipiridina y 1-naftol así como una de sus sales fisiológicamente compatibles.

Los componentes de acoplamiento son usados preferiblemente en una cantidad de 0,0001 a 10 % en peso, preferiblemente 0,001 a 5 % en peso, referida en cada caso a la totalidad del agente.

5 Para el coloreado temporal se usan comúnmente colorantes o agentes que dan matiz, que como componente colorante contienen los denominados colorantes directos. Al respecto, son moléculas de colorante, que se fijan directamente sobre el sustrato y no requieren proceso oxidativo para la formación del color. A estos colorantes pertenecen por ejemplo la Henna, ya conocida desde la antigüedad para colorear el cuerpo y cabello. Por regla general, estos colorantes son claramente más sensibles frente a la aplicación de champú, comparados con los colorantes oxidativos, de modo que entonces mucho más rápidamente ocurre un múltiple desplazamiento indeseado de matiz o incluso una pérdida de color homogénea visible.

Además, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener por lo menos otro colorante de acción directa. Al respecto, son colorantes que se fijan directamente sobre el cabello, y no requieren procesos oxidativos para la formación del color. Comúnmente, son colorantes de acción directa nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azo, antraquinonas o indofenoles.

15 Los colorantes de acción directa son usados en cada caso preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, referida a la totalidad de la preparación. Preferiblemente, la cantidad total de los colorantes de acción directa es de máximo 20 % en peso.

20 Son colorantes preferidos aniónicos de acción directa los compuestos conocidos bajo la denominación internacional (INCI) o nombre comercial amarillo ácido 1, amarillo 10, amarillo ácido 23, amarillo ácido 36, naranja ácido 7, rojo ácido 33, rojo ácido 52, rojo pigmento 57:1, azul ácido 7, verde ácido 50, violeta ácido 43, negro ácido 1 y negro ácido 52.

Al respecto, son colorantes catiónicos de acción directa preferidos

(a) colorantes catiónicos de trifenilmetano, como por ejemplo azul básico 7, azul básico 26, violeta básico 2 y violeta básico 14,

25 (b) sistemas aromáticos que están sustituidos con un grupo de nitrógeno cuaternario, como por ejemplo amarillo básico 57, rojo básico 76, azul básico 99, marrón básico 16 y marrón básico 17, así como

(c) colorantes de acción directa, que contienen un heterociclo que exhibe por lo menos un átomo cuaternario de nitrógeno, como como se menciona por ejemplo en el documento EP-A2-998 908, al cual se hace referencia explícita en este pasaje, en las reivindicaciones 6 a 11.

30 Como colorantes no iónicos de acción directa son adecuados en particular colorantes no iónico nitro y de quinona y colorantes azo neutros.

Además, como colorantes de acción directa pueden usarse también colorantes que ocurren en la naturaleza, como están presentes por ejemplo en Henna roja, Henna neutra, Henna negra, flores de manzanilla, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo de campeche, raíz de granza, catecú, Sedre y orcaneta.

35 Con particular preferencia, los agentes contienen adicionalmente peróxido de hidrógeno. Tales agentes para colorear y dado el caso simultáneamente aclarar fibras que contienen queratina son de modo particularmente preferido los que contienen 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente 1 a 12,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 10 % en peso y en particular 3 a 6 % en peso de peróxido de hidrógeno (calculado como H₂O₂ al100%).

40 El peróxido de hidrógeno puede ser usado también en su forma de adición sobre vehículos sólidos, se prefiere peróxido de hidrógeno en sí mismo. El peróxido de hidrógeno es usado como solución o en forma de un compuesto sólido de adición de peróxido de hidrógeno sobre compuestos orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo perborato de sodio, percarbonato de sodio, percarbonato de magnesio, percarbamida de sodio, polivinilpirrolidona nH₂O₂ (n es un número positivo entero mayor a 0), peróxido de urea y peróxido de melamina.

45 De modo muy particular se prefieren soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. La concentración de una solución de peróxido de hidrógeno es determinada por un lado por los objetivos fijados y por otro lado por el efecto deseado; preferiblemente se usan soluciones de 6 a 12 por ciento en agua.

50 Para un cambio de color por medio del aclaramiento o blanqueo del sustrato, por ejemplo del cabello, en agentes cosméticos se usa preferiblemente, aparte del agente de oxidación, adicionalmente por lo menos un refuerzo de blanqueo.

Los refuerzos de blanqueo son usados preferiblemente para aumentar la acción de blanqueo del agente oxidante, en particular de peróxido de hidrógeno. Son refuerzos adecuados de blanqueo

(BV-i) compuestos que bajo condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos y/o dado el caso ácidos perbenzoicos sustituidos,

5 y/o

(BV-ii) sales de carbonato y/o sales de hidrógeno carbonato,

y/o

(BV-iii) carbonatos orgánicos,

y/o

10 (BV-iv) ácidos carboxílicos,

y/o

(BV-v) peroxocompuestos.

Los refuerzos de blanqueo son preferiblemente peroxocompuestos, en particular peroxo compuestos inorgánicos. Bajo los peroxocompuestos que refuerzan el blanqueo no cae ningún producto de adición de peróxido de hidrógeno sobre otros componentes y ni tampoco peróxido de hidrógeno en sí mismo. La elección de los peroxocompuestos no está sujeta además a ninguna limitación. Los peroxocompuestos preferidos son sales de peroxodisulfato, sales de persulfato, sales de peroxidifosfato (en particular peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de potasio, peroxidisulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio, peroxidifosfato de potasio) y peróxidos (como peróxido de bario y peróxido de magnesio). Bajo estos peroxocompuestos, que pueden ser usados también en combinación, se prefieren de acuerdo con la invención los peroxidisulfatos, en particular peroxidisulfato de amonio. Aquí se prefieren los agentes para colorear y dado el caso aclarar simultáneamente fibras de queratina, que contienen adicionalmente 0,01 a 2 % en peso de por lo menos un peroxocompuesto sólido que es elegido de entre persulfatos, peroxomonosulfatos y peroxidisulfatos de amonio, de metal alcalino y de metal alcalinotérreos, en los que los agentes preferidos contienen peroxidisulfatos, que son elegidos preferiblemente de entre peroxidisulfato de sodio y/o peroxidisulfato de potasio y/o peroxidisulfato de amonio y en los que los agentes preferidos contienen por lo menos dos peroxidisulfatos diferentes.

Además se prefieren particularmente los persulfatos, en particular la mezcla denominada como sal de Caro, de peroxosulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio y sulfato de potasio.

Los refuerzos de blanqueo están presentes en los agentes cosméticos de acuerdo con la invención, preferiblemente en cantidades de 5 a 30 % en peso, en particular en cantidades de 8 a 20 % en peso, referidas en cada caso al peso del agente listo para el uso.

Además, ha probado ser ventajoso cuando los colorantes y/o agentes de aclaramiento contienen sustancias no ionógenas con actividad superficial.

Al respecto, se prefieren aquellas sustancias con actividad superficial que exhiben un valor HLB de 5,0 y mayor. Para la definición del valor HLB se hace referencia expresamente a las explicaciones en Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika y Riechstoffe, volumen III: Die Körperpflegemittel, 2ª edición, editorial Dr. Alfred Hüthig Heidelberg, 1973, páginas 68-78 y Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfümerie y Kosmetik, 4ª edición, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1974, páginas 466-474, así como los trabajos originales citados allí.

Las sustancias con actividad superficial no ionógenas particularmente preferidas son al respecto, debido a la simplicidad de procesamiento, sustancias que son obtenibles comercialmente como sólidos o líquidos en forma pura. En esta relación, la definición de pureza no se refiere a compuestos químicamente puros. Más bien, en particular cuando se trata de productos de base natural, pueden usarse mezclas de diferentes homólogos, por ejemplo con diferentes longitudes de cadena alquilo, como se obtienen en productos a base de grasas y aceites naturales. También en los productos alcoxilados están presentes comúnmente mezclas de diferentes grados de alcoxilación. En esta relación, el concepto de pureza se refiere más bien a la circunstancia en que las sustancias elegidas, preferiblemente deberían estar libres de solventes, agentes de filiación y otros materiales asociados.

Como otros componentes, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener por lo menos un compuesto de amonio del grupo de cloruro de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, sulfato de amonio y/o carbamato de amonio, en una cantidad de 0,5 a 10, preferiblemente 1 a 5 % en peso, referida a la

composición total del agente.

Además, los colorantes y/o agentes de aclaramiento de acuerdo con la invención pueden contener otros principios activos, sustancias auxiliares y aditivos, como por ejemplo

- 5 - polímeros no iónicos como por ejemplo copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacetato y polisiloxano,
- polímeros catiónicos como éter de celulosa transformada en cuaternaria, polisiloxanos con grupos cuaternarios, polímeros de cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio, copolímeros de dimetilamino-etilmetacrilato-vinilpirrolidona transformados en cuaternarios con dietilsulfato, copolímeros de vinilpirrolidona-imidazolínio-metocloruro y polivinilalcohol transformado en cuaternario,
- 10 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros como por ejemplo copolímeros de cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil-metacrilato/tert butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato,
- polímeros aniónicos como por ejemplo ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos entrecruzados, copolímeros de vinilacetato/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, vinilacetato/butilmaleato/isobornilacrilato, copolímeros de metilviniléter/anhídrido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/n-tert.butil-acrilamida,
- 15 - espesantes como agar-agar, goma guar, alginatos, goma xantano, goma arábica, goma karaya, harina de algarroba, goma de linaza, dextrano, derivados de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados como amilosa, amilopectina y dextrinas, arcillas como por ejemplo bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos como por ejemplo polivinilalcohol,
- 20 - estructurantes como ácido maleico y ácido láctico,
- compuestos acondicionadores para el cabello como fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina,
- hidrolizados de proteína, en particular hidrolizados de elastina, de colágeno, de queratina, de lactoproteína, de proteína de soja y de proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos así como hidrolizados de proteína transformados en cuaternarios,
- 25 - aceites de perfume, dimetilisorbida y ciclodextrinas,
- solventes y promotores de disolución como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- 30 - principios activos que mejoran la estructura de las fibras, en particular mono-, di- y oligosacáridos como por ejemplo glucosa, galactosa, fructosa, azúcar de fructosa y lactosa,
- aminas cuaternarias como metil-1-alkilamidoetil-2-alkilimidazolínio-metosulfato
- anti espuma antes como siliconas,
- colorantes para colorear el agente,
- principios activos antiescama como piroctone olamina, omadina de zinc y climbazol,
- 35 - agentes protectores contra la luz, en particular benzofenonas transformadas en derivados, derivados de ácidos cinámico y triazinas,
- sustancias para el ajuste del valor de pH, como por ejemplo ácidos comunes, en particular ácidos estimulantes y bases,
- 40 - principios activos como pantenol, ácido pantoténico, alantoina, ácidos pirrolidoncarboxílicos y sus sales así como bisabolol,
- vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, en particular aquellas de los grupos A, B3, B5, B6, C, E, F y H,
- 45 - extractos de plantas como los extractos de té verde, corteza de roble ortiga, hamamelis, lúpulo, manzanilla, raíz de bardana, cola de caballo, espino, flores de tilo, almendra, aloe vera, aguja de picea, castaño de Indias, sándalo, enebro, coco, mango, albaricoque, lima, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpol, aquilea, tomillo, toronjil, uña gata, uña de caballo, malvavisco, meristemo, ginseng y raíz de

jengibre,

- colesterol,
 - aportadores de consistencia como ésteres de azúcar, poliolésteres o polialquiléteres,
 - grasas y ceras como espermaceti, cera de abejas, cera montana y parafinas,
- 5
- alcanolamidas de ácidos grasos,
 - formadores de complejos como EDTA, NTA, ácido β -alanindiacético y ácidos fosfónicos,
 - sustancias para hinchamiento y penetración como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, hidrogencarbonatos, guanidina, ureas así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
 - agentes enturbiantes como látex, copolímeros de estireno/PVP y de estireno/acrilamida
- 10
- agentes de brillo perlino como etilenglicolmono- y -diestearato así como PEG-3-diestearato,
 - pigmentos,
 - agentes estabilizantes para peróxido de hidrógeno y otros agentes oxidantes,
 - propelentes como mezclas de propano-butano, N_2O , dimetiléter, CO_2 y aire,
 - antioxidantes.

- 15
- Respecto a otros componentes opcionales así como las cantidades usadas de estos componentes, se remite de manera expresa a los manuales conocidos por los expertos, por ejemplo Kh. Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2ª edición, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 1989.

Los agentes de acuerdo con la invención para colorear fibras que tienen queratina pueden contener los ingredientes en un vehículo acuoso, alcohólico o acuoso-alcohólico adecuado. Para propósitos de coloración del cabello son adecuados aquellos vehículos por ejemplo cremas, emulsiones, geles o también soluciones que tienen tensioactivos que forman espuma, como por ejemplo champús, aerosoles de champú u otras preparaciones, que son adecuadas para la aplicación en el cabello. También es posible preparar una formulación en polvo o también en forma de comprimido, la cual es preferida para colorantes y/o agentes de aclaramiento.

20

Se entiende por soluciones acuoso-alcohólicas por ejemplo soluciones acuosas que contienen 3 a 70 % en peso de un alcohol C_1 - C_4 , en particular etanol o isopropanol. Tales soluciones acuoso-alcohólicas pueden contener adicionalmente otros solventes orgánicos, como por ejemplo metoxibutanol, bencilalcohol, etildiglicol o 1,2-propilenglicol. Al respecto, se prefieren todos los solventes orgánicos solubles en agua.

25

Los agentes preferidos se caracterizan porque contienen adicionalmente un solvente no acuoso, en el que el agente particularmente preferido contiene el solvente en una concentración de 0,1-30 por ciento en peso, preferiblemente en una concentración de 1-20 por ciento en peso, de modo muy particularmente preferido en una concentración de 2-10 por ciento en peso, referida en cada caso al agente.

30

En agentes más preferidos el solvente es elegido entre etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, propilenglicol, n-butilenglicol, glicerina, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmono-n-butiléter, fenoxietanol y bencilalcohol así como sus mezclas.

35

El valor de pH de los agentes de acuerdo con la invención puede ser ajustado en un intervalo amplio, mediante ingredientes adecuados como agentes de acidificación o agentes de alcalinización.

40

Una coloración oxidativa de las fibras que tienen queratina puede ocurrir en presencia de precursores de colorantes por oxidación, básicamente con oxígeno atmosférico. Sin embargo, preferiblemente se usa un agente oxidante químico. Como agentes oxidantes entran en consideración persulfatos, cloritos y en particular peróxido de hidrógeno o sus productos de adición, como se describió anteriormente.

45

Adicionalmente, los agentes pueden contener iones metálicos o complejos de iones metálicos, por ejemplo iones Cu, Fe, Mn o Ru o complejos de estos iones. Además, es ventajosa la presencia de formadores de complejos en adición de estos iones metálicos. Al respecto, los formadores de complejos pueden ser elegidos de entre ácidos policarboxílicos, ácidos difosfónicos geminales, ácidos aminofosfónicos, ácidos fosfonopolicarboxílicos, ciclodextrinas, ácidos aminodicarboxílicos, poliacetales o fosfonatos.

50

Preferiblemente los agentes son formulados anhidros o con bajo contenido de agua. Los agentes preferidos se

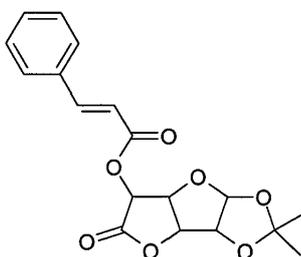
caracterizan porque contienen menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de 2 % en peso, de modo particularmente preferido menos de 1 % en peso y en particular menos de 0,5 % en peso de agua. El contenido de agua del agente es determinado por ejemplo mediante titulación de acuerdo con Karl Fischer.

5 Las relaciones de porcentaje en peso de los ingredientes individuales en las preparaciones de los ejemplos pertenecen expresamente a la divulgación de la descripción y por ello pueden ser consultadas como características.

Se entiende que los rasgos mencionados previamente y los mencionados a continuación como aclaración, son aplicables no sólo en la respectiva combinación indicada, sino también en otras combinaciones o en ajuste único, sin dejar el marco de la presente invención.

10 En los ejemplos se presentan formas preferidas de realización de la invención y son aclaradas en más detalle en la siguiente descripción, sin limitar el alcance de la presente invención.

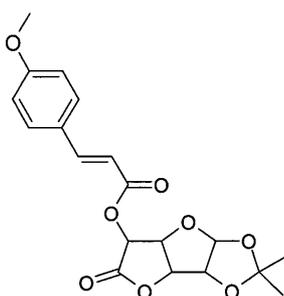
Ejemplo 1: 2,2-dimetil-5-oxo-hexahidro-furo[2',3':4,5]-furo[2,3-d][1,3]dioxol-6-il éster de ácido (E)-3-fenil-acrílico



15 A una solución de 500mg (2,31 mmol) de D-glucurono-6,3-acetonida y 462mg (2,78mmol) de cloruro de ácido cinámico en 12mL de diclorometano se añaden gota a gota lentamente 385μL (2,78mmol) de trietilamina. Se observa un aumento de temperatura de 5°C. Se agita adicionalmente por 16h a temperatura ambiente. Para el procesamiento se agregan 10mL de HCl 1N y después se separan las fases. Se lava la fase orgánica una vez con agua, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra en evaporador rotativo al vacío. Se obtienen 810 mg de aceite amarillento.

20 ¹H-RMN (400MHz, DMSO-d₆): δ= 1.27 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 4.88 (d, 1H, J= 3.7Hz), 5.06 (m, 2H), 5.96 (d, 1H, J= 3.8Hz), 6.03 (d, 1H, J= 3.7Hz), 6.73 (d, 1H, J= 16Hz), 7.42 (m, 3H), 7.73 (m, 2H), 7.77 (d, 1H, J= 16.2Hz).

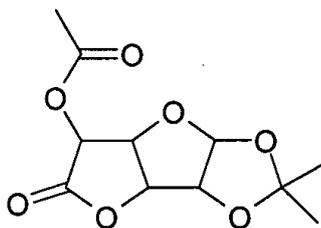
Ejemplo 2: 2,2-dimetil-5-oxo-hexahidro-furo[2',3':4,5]furo[2,3-d][1,3]dioxol-6-il éster de ácido (E)-3-(4-metoxifenil)-acrílico



25 A una solución de 7.50g (34,7mmol) de D-glucurono-6,3-acetonida y 8,10g (41,2mmol) de cloruro de ácido E-4-metoxi-cinámico en 150mL de diclorometano se añaden a temperatura ambiente lentamente gota a gota 5,80 mL (2,78mmol) de trietilamina. Se observa un aumento de temperatura de 10°C. Se agita adicionalmente por 16h a temperatura ambiente. Para el procesamiento se añaden 100mL de HCl 1N y después se separan las fases. Se lava la fase orgánica una vez con agua y después se lava con solución saturada de sal de cocina, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra en evaporador rotativo al vacío. El producto es separado sobre gel de sílice (300g, heptano/éster acético 2:1) y se colecta la fracción de R_f= 0.55. Después de separar por destilación el solvente se obtienen 7,7g de producto (59% respecto a la teoría) como espuma amarillo claro.

30 ¹H-RMN (400MHz, DMSO-d₆): δ= 1.30 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.92 (d, 1H, J= 3.9Hz), 5.06 (m, 2H), 5.99 (d, 1H, J= 3.9Hz), 6.06 (d, 1H, J= 3.7Hz), 6.63 (d, 1H, J= 16Hz), 7.00 (m, 2H), 7.74 (m, 3H).

35 **Ejemplo 3: 2,2-dimetil-5-oxo-hexa-hidro-furo[2',3':4,5]furo[2,3-d] [1,3]dioxol-6-il éster de ácido acético**



5 Bajo exclusión de oxígeno y condiciones anhidras se disuelven 10,0g (46,3mmol) de D-glucorono-6,3-acetonida en 40mL de anhídrido acético. Después se añade una punta de espátula de yodo. La temperatura de la solución roja aumenta a 24°C y la mezcla de reacción se colorea marrón. Se agita adicionalmente por 16h a temperatura ambiente. Bajo enfriamiento con hielo se elimina el exceso de yodo con solución de tiosulfato de sodio. Se añaden 25mL de agua y se agita adicionalmente por 1 h. Se realiza extracción con diclorometano y se separan las fases. Se realiza extracción una vez más a la fase acuosa con diclorometano y se lavan las fases orgánicas combinadas con solución de NaHCO₃ y después con solución saturada de sal de cocina hasta reacción neutra. Se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra en evaporador rotativo al vacío. Al respecto se obtienen 14.6g de producto crudo, que se purifican sobre gel de sílice (420g, heptano/éster acético 1:2). A las fracciones combinadas de producto con un Rf= 0.5 se agrega carbón activado y a continuación se filtra. Después de separar por destilación el solvente se obtienen 9,0g (76% respecto a la teoría) de aceite amarillo como mezcla de diastereoisómeros.

15 ¹H-RMN (400MHz, DMSO-d₆): δ=1.38 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 4.50 (dd, 1H, J= 8.0 Hz, J= 2.6Hz), 4.54 (dd, 1H, J= 8.0Hz, J= 3.7Hz), 4.90 (dd, 1H, J= 8.1Hz, J= 3.1 Hz), 5.06 (dd, 1H, J= 8.0Hz, J= 3.7Hz), 5.61 (dd, 1H, J= 5.5Hz, J= 3.7Hz), 5.88 (dd, 1H, J= 5.2Hz, J= 3.1Hz), 5.99 (d, 1H, J= 5.2Hz), 6.10 (d, 1H, J= 5.5Hz), 6.26 (d, 1H, J= 3.7Hz), 6.30 (d, 1H, J= 2.6Hz).

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A: modelo de piel líquida

20 En un matraz volumétrico de 100 mL se pesa 1 mmol del respectivo derivado de glucuronolactona, como se indica en la siguiente tabla, y 1 mmol (146 mg) de L-lisina. A continuación se llena hasta el volumen con una mezcla de 6 mL agua con amortiguador de fosfato (pH = 7) y 94 mL de etilenglicol. Bajo agitación vigorosa se observa la reacción y se determina el valor L*a*b*después de 24 horas.

Resultados después de 24 horas:

Compuestos	L*	a*	b*
Compuesto (Ia)	66,34	34,88	105,16
Compuesto (Ig)	64,09	36,87	103,8
Compuesto I(o)	87,51	2,41	92,10
Glucuronolactona	94,30	-6,94	38,68
DHA	34,95	24,91	57,45
Eritrulosa	93,50	-4,40	32,66

25 Después de 24 horas los compuestos (Ia), (Ig), (Io) muestran menores valores L comparados con eritrulosa o glucuronolactona. La glucuronolactona muestra, para idéntica concentración en la formulación de prueba, un efecto de color comparable con eritrulosa.

30 Los resultados prueban que los compuestos de acuerdo con la invención generan un color más oscuro en el sistema de prueba elegido, en comparación con eritrulosa o glucuronolactona. Los valores a de los compuestos de acuerdo con la invención son mayores que los valores a de DHA y/o eritrulosa. Por ello, los compuestos de acuerdo con la fórmula I están en capacidad de alcanzar un matiz de color, que está más desplazado hacia el rojo, en particular los compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ig).

Ejemplo B: prueba de color

35 Se pesa en cada caso 1 mmol de la sustancia que va a ser examinada en cada caso en un matraz Erlenmeyer 100 mL con esmerilado:

(1) DHA: 90 mg

(2) glucuronolactona: 176 mg

(3) compuesto (Ia): 376 mg

(4) compuesto (Ig): 320 mg

5 (5) compuesto (Io): 258 mg

A cada matraz Erlenmeyer se añade ahora una pequeña bola de lana merino del tamaño de una uva y un agitador magnético.

Después se prepara una mezcla de 6 % en volumen de amortiguador (pH 7) y 94 % en volumen de etilenglicol, a cada Erlenmeyer se agregan 100 mL de esta mezcla y se agita por 24 h a temperatura ambiente.

10 Después de 24 h se lavaron las bolitas de lana primero con agua, después con solución caliente de detergente en polvo y nuevamente con agua y se secaron.

15 Las muestras de lana que fueron tratadas con DHA, no muestran ninguna coloración frente a las muestras no tratadas. La glucuronolactona muestra una coloración amarilla muy ligera. Las muestras de lana que fueron tratadas con el compuesto (Io), muestran así mismo una ligera coloración amarilla. En comparación con el resultado de color con glucuronolactona, el color amarillo es más fuerte. Las muestras de lana que fueron tratadas con el compuesto (Ig) muestran una coloración amarilla. Las muestras de lana que fueron tratadas con el compuesto (Ia) muestran una coloración amarillo-naranja.

Este resultado de color se transmite también al cabello, puesto que la lana de merino, así como el cabello, que está constituida de proteínas (queratinas) y la capa más externa es en cada caso la cutícula.

20 **Ejemplo C: estudio ex-vivo**

Del tejido de vientre de una mujer europea de 36 años se preparan 24 explantes histológicos con un promedio de diámetro de 10 mm. Las piezas de tejido son mantenidas en BEM Medium (medio de explante BIO-EC's) a 37°C en una atmósfera húmeda, que contiene 5 % de CO₂.

El tejido se divide en 8 lotes de en cada caso 3 explantes:

25 Un control negativo (muestra no tratada, tratada sólo con el vehículo Mygliol) → E

Un control positivo (dihidroxiacetona 4%) → R1

Un control positivo (eritrolosa 4%) → R2

Glucuronolactona (4%) → P1

Compuesto de la fórmula (Ig) (4%) → P2

30 Compuesto de la fórmula (Ia) (4%) → P3

Se aplican 30 mL de las soluciones de sustancia por 10 días consecutivos usando un papel de filtro redondo y se deja actuar por 2 h. Los días 1, 3 y 7 se midieron los explantes cromaméricamente.

Las mediciones de color son ejecutadas con un Chroma-Meter de la compañía Minolta CR-300 y en el aparato se leen los correspondientes valores de L, a y b.

35 Principio de la medición cromamétrica:

Se ajustan los siguientes parámetros:

En el año 1931 la CIE (Comisión Internationale de L'Eclairage) ejecutó una serie de pruebas, en las que se definió el "observador normal de 2 grados". Al respecto se presenta una superficie de color, que es mirada con un ángulo de visión de 2 grados. Este ángulo de visión es usado como estándar en las mediciones cromamétricas.

40 • Fuente de radiación D65, correspondiente a luz del día

• Campo de medición: 3 mm

• Parámetro usado: L* a* b*

Se coloca la muestra con la epidermis hacia abajo sobre el carril de impacto. La irradiación ocurre desde el lado inferior a través del área indicada (3 mm).

Estudio de contraste:

5 En las determinaciones colorimétricas « L a b » determina el valor L del contraste de la piel. Si el valor L desciende, la piel parece más oscura.

TA está definido como $\arctan[(L-50)/b]$. Si aumenta el índice ITA, la piel parece más clara.

Resultados:

	Día 1 (valor ITA)	Día 3 (valor ITA)	Día 7 (valor ITA)
(E)	+5%	0%	-1%
(R1)	-3%	0%	-1%
(R2)	4%	-4%	4%
(P1)	10%	4%	-2%
(P2)	-2%	1%	-2%
(P3)	-6%	-5%	-10%

Ejemplo de formulación 1: crema bronceadora aceite en agua

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Tego Care 150	(1)	GLICERIL ESTEARATO, STEARETH-25-CETETH-20, ESTEARIL ALCOHOL	8
Miglyol 812 N	(2)	TRIGLICERIDO CAPRILICO/CAPRICO	3
Isopropil miristato	(3)	ISOPROPIL MIRISTATO	2
Parafina líquida	(4)	PARAFFINUM LIQUIDUM (ACEITE MINERAL)	12
Parafina	(4)	PARAFINA	2
Propil-4-hidroxibenzoato	(4)	PROPILPARABENO	0.15
Compuesto (Ia)			4
B			
1,2-propanodiol	(4)	PROPILEN GLICOL	4
Sorbitol F líquido	(4)	SORBITOL	2
Metil-4-hidroxibenzoato	(4)	METILPARABENO	0.05
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100
C			
Agua desmineralizada			11.8
Perfume (q.s.)		PERFUME	0.50
Total			100.00

10

Procedimiento de preparación:

Primero se calientan separadamente las fases A y B a 75°C. Después se añade lentamente la fase A con cuidadosa agitación a la fase B. Se homogeneiza a 65 °C por un minuto. A continuación se enfría bajo agitación a 40 °C y se agrega con agitación la fase C, se enfría a 35°C y se añade la fase D, y se enfría nuevamente.

Fuentes de suministro:

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

Ejemplo de formulación 2: crema bronceadora aceite en agua

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Tego Care 150	(1)	GLICERIL ESTEARATO, STEARETH-25-CETETH-20, ESTEARIL ALCOHOL	8
Lanette O	(2)	CETEARIL ALCOHOL	1.5
Luvitol EHO	(3)	CETEARIL OCTANOATO	5
Miglyol 812 N	(4)	TRIGLICERIDO CAPRILICO/CAPRICO	5
Parafina líquida	(5)	PARAFFINUM LIQUIDUM (E)	3
AbilWax 2434	(1)	STEAROXI DIMETICONA	1.6
Dow Corning 200 Fluid (350 cs)	(6)	DIMETICONA	0.5
Propil-4-hidroxibenzoato	(5)	PROPILPARABENO	0.05
B			
1,2-propanodiol	(5)	PROPILEN GLICOL	3
Metil-4-hidroxibenzoato	(5)	METILPARABENO	0.15
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100
C			
Dihidroxiacetona	(8)	DIHIDROXIACETONA	5
Probiol L 05018 (liposomas vacíos)	(7)	AQUA, ALCOHOL DENAT, LECITINA, GLICERINA, FOSFATO DE DISODIO	5
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	10.00
Compuesto (Ia)	(9)		1
Total			100.00

5 Procedimiento de preparación:

Primero se calientan las fases A y B a 80°C. Después se añade lentamente la fase B con agitación a la fase A y se homogeneiza. Luego se enfría y se agrega la fase C a 40°C.

Fuentes de suministro:

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

Ejemplo de formulación 3: loción bronceadora aceite en agua

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Montanov 68	(1)	CETEARIL ALCOHOL, CETEARIL GLUCÓSIDO	4
Span 60	(2)	SORBITAN ESTEARATO	1.5
Lanette O	(3)	CETEARIL ALCOHOL	1

ES 2 657 084 T3

Cosmacol ELI	(4)	ALQUIL C12-13 LACTATO	2
Arimol HD	(2)	ISOHEXADECANO	1
Parafina altamente líquida	(5)	PARAFFINUM LIQUIDUM (ACEITE MINERAL)	3
Dow Corning 9050 mezcla de elastómero de silicona	(6)	POLÍMERO CRUZADO DE CICLOMETICONA, DIMETICONA	2
RonaCare® Tocoferol acetato	(5)	TOCOFERIL ACETATO	0.5
Propil-4-hidroxibenzoato B	(5)	PROPILPARABENO	0.05
RonaCare® Ectoina	(5)	ECTOINA	0.5
Glicerol, anhidro	(5)	GLICERINA	2
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100
Metil-4-hidroxibenzoato C	(5)	METILPARABENO	0.15
Rhodicare S D	(7)	GOMA XANTANO	0.2
Probiol L 05018 (liposomas vacíos)	(8)	AQUA, ALCOHOL DENAT, LECITINA, GLICERINA, FOSFATO DE DISODIO	5
Compuesto (Ig)			4
Agua desmineralizada E	(9)	AQUA (AGUA)	10
Fragancia de cohombro		PERFUME	0.2
Total			100.00

Procedimiento de preparación:

5 Primero se mezclan separadamente las fases A y B y se calientan a 75 °C. Después se agrega la fase C a la fase B y bajo agitación se agregan a la fase A. Se homogeneiza. Después se enfría bajo agitación y se añaden las fases D y E a 40°C.

Fuentes de suministro:

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

Ejemplo de formulación 4: loción bronceadora agua en aceite suave transparente

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Dow Corning 3225 C	(1)	COPOLIOL DE CICLOMETICONA, DIMETICONA	23.6
Propil-4-hidroxibenzoato B	(2)	PROPILPARABENO	0.05
B			
Dihidroxiacetona	(3)	DIHIDROXIACETONA	3
Compuesto (Ia)	(4)	GLICERINA	2
Metil-4-hidroxibenzoato	(2)	METILPARABENO	0.15
1,2-propanodiol	(2)	PROPILEN GLICOL	35.9
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100

Total 100.00

Procedimiento de preparación:

Primero se disuelve la fase B y entonces se añade a la fase A. Se ajusta el valor del pH con soda cáustica o ácido cítrico al valor de pH = 6.0.

5 Fuentes de suministro:

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

Ejemplo de formulación 5: crema bronceadora aceite en agua con protección contra UV A/B

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Eusolex® 2292	(1)	ETILHEXIL METOXICINAMATO, BHT	3
Eusolex® 4360	(1)	BENZOFENONA-3	0.5
Tego Care 150	(2)	GLICERIL ESTEARATO, STEARETH-25-CETETH-20, ESTEARIL ALCOHOL	8
Lanette O	(3)	CETEARIL ALCOHOL	1.5
Luvitol EHO	(3)	CETEARIL OCTANOATO	5
Miglyol 812 N	(4)	TRIGLICERIDO CAPRILICO/CAPRICO	5
Parafina líquida	(5)	PARAFFINUM LIQUIDUM (ACEITE MINERAL)	3
AbilWax 2434	(1)	ESTEAROXI DIMETICONA	1.6
Dow Corning 200 Fluid (350 cs)	(1)	DIMETICONA	0.5
Propil-4-hidroxibenzoato	(1)	PROPILPARABENO	0.05
B			
1,2-propanodiol	(1)	PROPILEN GLICOL	3
Metil-4-hidroxibenzoato, sal de sodio	(1)	METILPARABENO SODIO	0.17
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100
Compuesto (Io)			5
C			
Dihidroxiacetona		DIHIDROXIACETONA	5
Agua desmineralizada	(7)	AQUA (AGUA)	10
Total			100.00

Procedimiento de preparación:

10 Primero se mezclan por separado las fases A y B y se calienta a 80°C. Después se añade lentamente la fase B bajo agitación a la fase A. Se homogeneiza y enfría a 40°C y se agrega la fase C, entonces se enfría a temperatura ambiente.

Fuentes de suministro:

15 (1) Merck KGaA/Rona®(2) Degussa-Goldschmidt AG (3) Cognis GmbH (4) BASF AG(5) Sasol Germany GmbH (6) Dow Corning (7) Merck KGaA/Rona®

Ejemplo de formulación 6: loción bronceadora brillante aceite en agua

Componente / Nombre comercial	Fuente de suministro	INCI	[% en peso]
A			
Montanov 68	(1)	CETEARIL ALCOHOL, CETEARIL GLUCÓSIDO	4
Span 60	(2)	SORBITAN ESTEARATO	1.5
Lanette O	(3)	CETEARIL ALCOHOL	1
Cosmacol ELI	(4)	ALQUIL C12-13 LACTATO	3
Cosmacol EMI	(4)	DI ALQUIL -C12-13 MALATO	1
Dow Corning 9040 mezcla de elastómero de silicona	(5)	POLÍMERO CRUZADO DE CICLOMETICONA, DIMETICONA	1
Arlamol HD	(2)	ISOHEXADECANO	3
RonaCare® Tocoferol acetato	(6)	TOCOFERIL ACETATO	0.5
Propil-4-hidroxibenzoato	(6)	PROPILPARABENO	0.05
B			
RonaCare® Ectoina	(6)	ECTOINA	0.5
Colorona® Red Gold	(6)	MICA, CI 77891 (DIÓXIDO DE TITANIO), CI 77491(ION OXIDES)	2
Glicerol, anhidro	(6)	GLICERINA	2
Caramelo 250	(7)	CARAMELO	1
FD&C Amarillo No6 W082	(8)	CI 15985	0.01
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	hasta 100
Metil-4-hidroxibenzoato	(6)	METILPARABENO	0.15
Compuesto la	(11)		1
C			
Sepigel 305	(1)	LAURETH-7, POLIACRILAMIDA, ISOPARAFINA C13-14	0.5
D			
Dihidroxiacetona	(10)	DIHIDROXIACETONA	5
Agua desmineralizada		AQUA (AGUA)	10
E			
Fragrancia Babilonia	(9)	PERFUME	0.2
Total			100.00

Procedimiento de preparación:

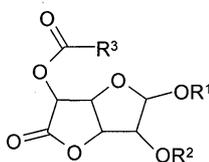
5 Primero se calientan separadamente las fases A y B a 75 °C. Después se agrega lentamente la fase A bajo agitación a la fase B. A 60 °C se añade la fase C a A/B y se homogeneiza. A continuación se enfría a 40 °C y se añaden sucesivamente las fases D y E.

Fuentes de suministro:

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

REIVINDICACIONES

1. Uso no terapéutico de por lo menos un compuesto de la fórmula I



en la que

5 R¹ y R² son independientemente en cada caso uno de otro

un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y

R¹ o R² pueden significar H,

o

10 R¹ y R² conjuntamente forman un anillo de cinco miembros sustituido o no sustituido, el cual puede estar sustituido

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

b) por al menos un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C,

en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O,

15 R³ es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo

20 alqueno de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

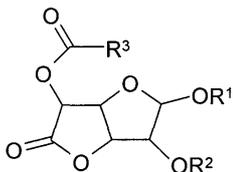
y

alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, como una sustancia para autobronceado, como refuerzo de bronceado para dihidroxiacetona o para una mezcla de sustancias para autobronceado que contienen dihidroxiacetona, para la modulación del matiz de color que se alcanza en el bronceado con dihidroxiacetona o por la mezcla o preparación que contiene dihidroxiacetona y como agente de reducción de contraste, que reduce una coloración no uniforme de la piel, en el cual se reduce el contraste entre partes de la piel más fuertemente coloreadas y menos fuertemente coloreadas.

25

2. Uso de por lo menos un compuesto de la fórmula I



30

en la que

R¹ y R² son independientemente en cada caso uno de otro

un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y

R¹ o R² pueden significar H,

o

R¹ y R² conjuntamente forman un anillo de cinco miembros sustituido o no sustituido, el cual puede estar sustituido

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

5 b) por al menos un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C,

en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O,

R³ es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

10 es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo alquenilo de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

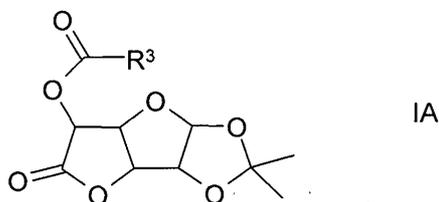
y

15 alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C,

y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones, para colorear fibras que contienen queratina.

20 3. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en el compuesto de la fórmula I, R¹ y R² conjuntamente forman un anillo de cinco miembros, que está sustituido por dos grupos alquilo con 1 a 30 átomos de C de cadena recta o ramificada e independientemente uno de otro.

4. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de la fórmula I corresponde al compuesto de la fórmula IA,



en la que

25 R³ un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C o

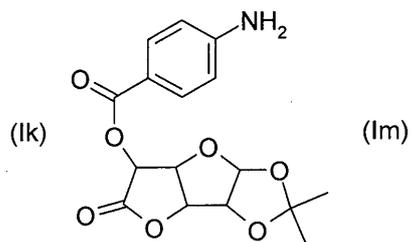
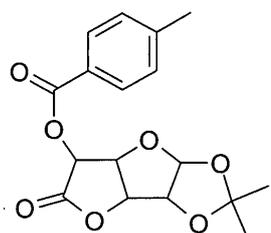
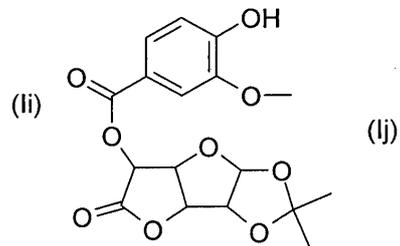
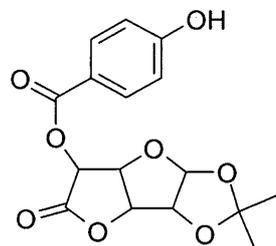
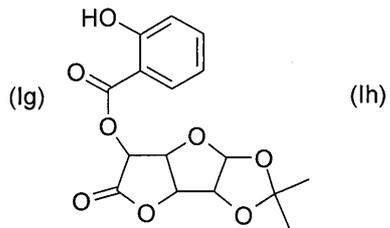
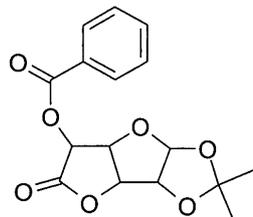
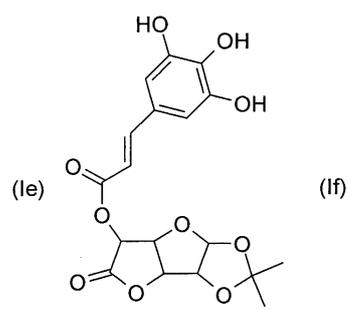
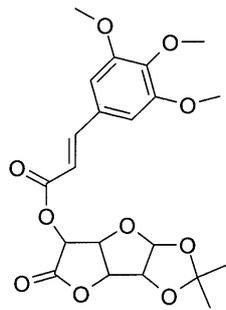
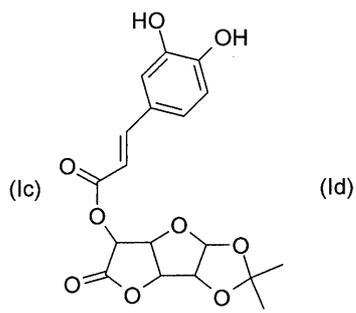
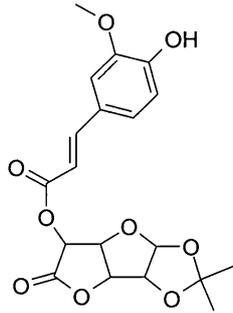
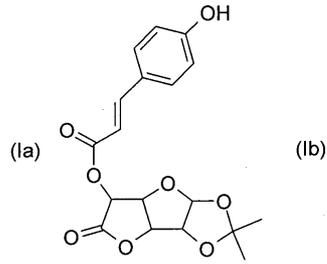
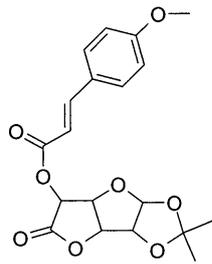
es un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, vinilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O o es un grupo alquenilo de cadena recta o ramificada con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con un grupo arilo con 6 a 12 átomos de C, en el que el grupo arilo con 6 a 12 átomos de C puede estar sustituido por alquilo, OH, alquil O,

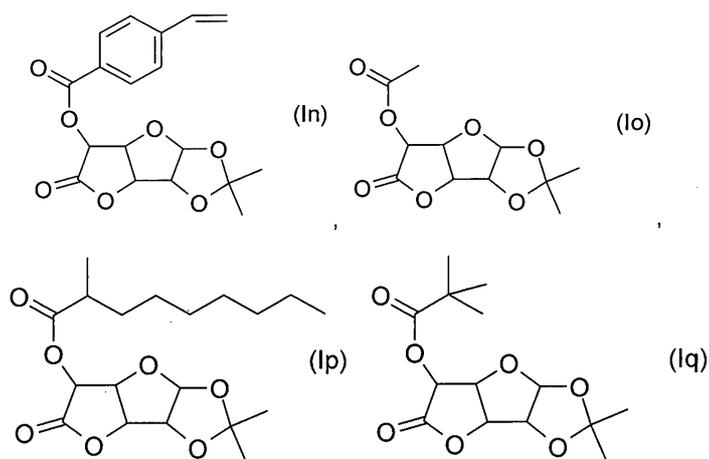
30 NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O

y

alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C.

5. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de la fórmula I es elegido de entre los compuestos (Ia) a (Iq)





5 6. Preparación cosmética, farmacéutica y/ o dermatológica que contiene por lo menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones.

7. Preparación de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque está presente un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas.

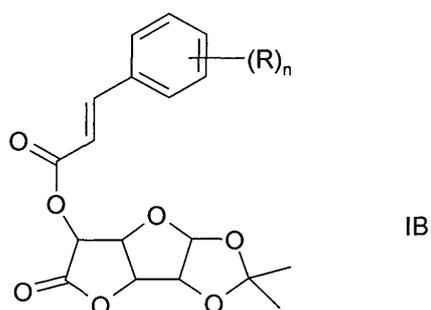
8. Preparación de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque contiene dihidroxiacetona (DHA).

10 9. Procedimiento para la preparación de una preparación de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque se mezcla el al menos un compuesto de acuerdo con la fórmula I junto con al menos un vehículo adecuado para preparaciones cosméticas, farmacéuticas, dermatológicas y dado el caso sustancias auxiliares y/o materiales de relleno o sustancias para autobronceado.

15 10. Agente para colorear fibras que contienen queratina, caracterizado porque contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 2 a 5 y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos, incluyendo sus mezclas en todas las relaciones.

11. Agente de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque contiene otro colorante de acción directa o por lo menos un precursor de colorante por oxidación.

12. Compuestos de la fórmula IB

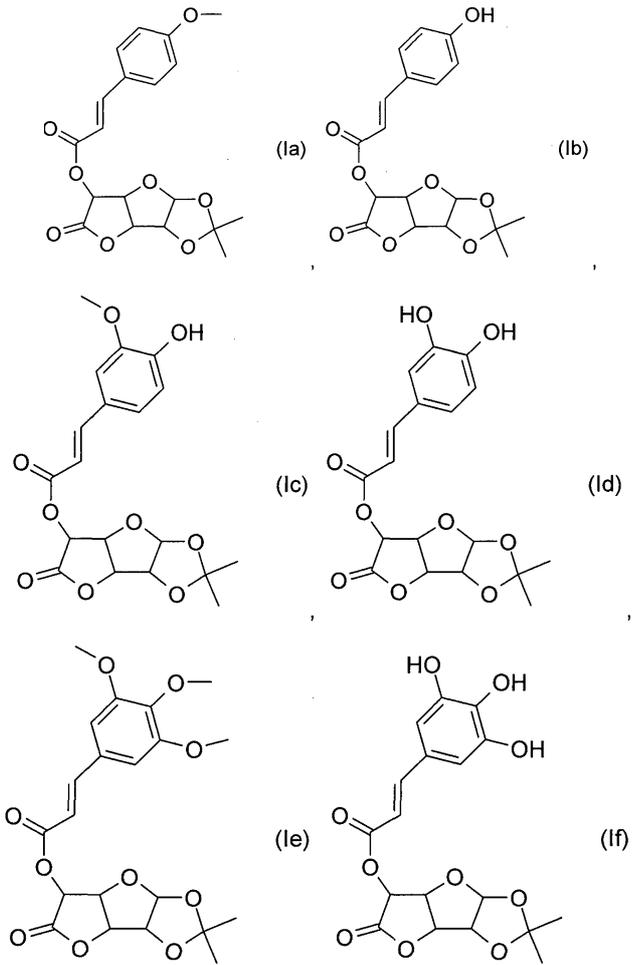


20 en los que

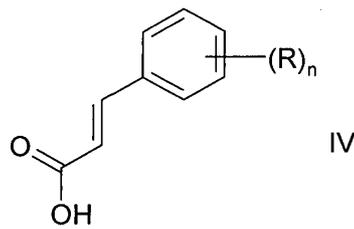
n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5 y

R es en cada caso independientemente uno de otro alquilo, OH, alquil O, NH₂, alquil NH, N(alquil)₂, alquil C(O), alquil O-C(O) y/o alquil C(O)O y alquilo es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 30 átomos de C y/o sus sales, tautómeros, estereoisómeros y/o solvatos incluyendo sus mezclas en todas las relaciones.

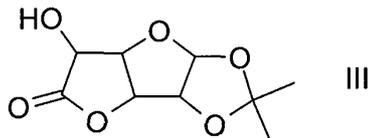
25 13. Compuestos de las fórmulas



14. Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula IB de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque reaccionan un éster activo, un cloruro de ácido, un bromuro de ácido o metiléster del ácido de la fórmula IV, en el que R y n tienen un significado indicado en la reivindicación en 12,



con un compuesto de la fórmula III



15. Procedimiento para colorear fibras que contienen queratina, en el que se aplica un agente de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 por lo menos una vez al día o por lo menos dos veces sucesivas o más sobre la fibra que tiene queratina, se deja algún tiempo sobre la fibra y a continuación se enjuaga nuevamente o se lava con un champú.