

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 402**

51 Int. Cl.:

**C07D 251/24** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2008 PCT/EP2008/058250**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09003934**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2008 E 08774417 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2160382**

54 Título: **Preparación de sustancias que absorben UV a escala nanométrica UV**

30 Prioridad:

**04.07.2007 EP 07111752**

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

**21.08.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, STEFAN y  
HERZOG, BERND**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 630 402 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

Preparación de sustancias que absorben UV a escala nanométrica UV

5 La presente invención se relaciona con un método para nuevas formulaciones de sustancias que absorben UV y con su uso en composiciones de protector solar las cuales, a su vez, son útiles en particular para la protección de la piel humana.

Se ha sabido desde hace tiempo que la prolongada exposición a la radiación UV que alcanza la superficie de la tierra, puede conducir a la formación de eritemas o dermatosis ligera, así como a una elevada incidencia de cánceres de piel o envejecimiento acelerado de la piel.

10 Se han propuesto diferentes formulaciones protectoras contra el sol, que incluyen un material del que se pretende contrarrestar la radiación UV, inhibiendo de ese modo dichos efectos indeseados en la piel.

Se ha propuesto un gran número de compuestos para uso como protectores UV en formulaciones solares protectoras, especialmente sustancias orgánicas solubles que absorben UV y compuestos inorgánicos insolubles micronizados, en particular óxido de zinc y dióxido de titanio.

15 El elevado peso específico de compuestos inorgánicos insolubles, tales como óxido de zinc y dióxido de titanio conduce a una estabilidad reducida de las formulaciones que los contienen. Además, se ha reclamado que tales compuestos inorgánicos generan radicales tóxicos bajo la influencia de la luz ("Redox Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis", Serpone et al, Electrochemistry in Colloids and Dispersions, editores Mackay y Texer, VCH Publishers Inc., Nueva York 1992).

20 El documento US 2004/0191191 A1 se relaciona con el uso de derivados simétricos específicos de triazina para la protección de cabello y piel contra la radiación UV. Las sustancias orgánicas que absorben UV pueden ser micronizadas mediante molienda con esferas de silicato de zirconio.

25 El documento WO 97/03643 describe un método para producir una composición adecuada para uso en composiciones cosméticas o farmacéuticas, que comprende una sustancia orgánica micronizada insoluble que absorbe UV, cuyo método comprende la molienda de la sustancia orgánica insoluble que absorbe UV, en forma de partículas gruesas, en un aparato de molienda, en la presencia de 1 a 50% en peso de un alquil poliglucósido que tiene la fórmula  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ , en la cual n es un entero que varía de 8 a 16 y x es el promedio de nivel de polimerización del fragmento glucósido ( $C_6H_{10}O_5$ ) y varía de 1.4 a 1.6, o un éster de ellos. La sustancia orgánica que absorbe UV es micronizada mediante molienda con esferas de silicato de zirconio.

30 El documento WO 00/72830 describe un método para la preparación de una composición para la liberación sostenida de un agente lábil, que comprende los pasos de:

a) formación de una suspensión que comprende el agente lábil disperso en una solución de polímero que comprende por lo menos un polímero biocompatible y por lo menos un solvente de polímero;

b) molienda húmeda de la suspensión para alcanzar partículas submicrónicas del agente lábil; y

c) eliminación del solvente de polímero de ese modo formando una matriz sólida de polímero/agente lábil.

35 El documento WO 02/076420 describe partículas de bicarbonato de metal alcalino sustancialmente esféricas, que tienen una mediana de tamaño de partícula desde aproximadamente 0.2 hasta menos de 1.0  $\mu m$  y un área superficial desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 140  $cm^3/g$ .

40 Cuando son usadas en formulaciones de protección solar, las sustancias insolubles orgánicas micronizadas que absorben UV, suministran excelente protección contra UV y tienen una elevada calificación SPF. Además, las sustancias orgánicas insolubles micronizadas que absorben UV no muestran tendencia bajo la influencia de la luz a generar radicales que podrían dañar o provocar sensibilidad en la piel humana.

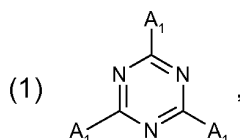
45 El tamaño de partícula de las sustancias orgánicas micronizadas que absorben UV es un parámetro crítico. Los compuestos orgánicos micronizados son sustancias que absorben de manera efectiva UV en la escala nanométrica que es  $< 120$  nm. Con las tecnologías convencionales de molienda usando esferas de molienda de cerámica SAZ, pueden alcanzarse estos pequeños tamaños de partícula solamente con un elevado aporte de energía que usualmente es mayor a 5 kWh/kg, partiendo de una dispersión acuosa que comprende la sustancia orgánica micronizada que absorbe UV.

50 De manera sorprendente se ha hallado que pueden obtenerse sustancias orgánicas micronizadas que absorben UV en la escala nanométrica  $< 120$  nm, con un aporte moderado de energía, mediante un método de molienda que usa esferas de óxido de zirconio con estabilizadas con itrio.

Por ello, la presente invención se relaciona con un método de preparación de una composición que comprende una sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV, el cual comprende la molienda de la sustancia orgánica insoluble que absorbe UV, en forma de partícula gruesa, en un aparato de molienda que comprende esferas de molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio en la presencia de un agente antiespumante como agente auxiliar de dispersión.

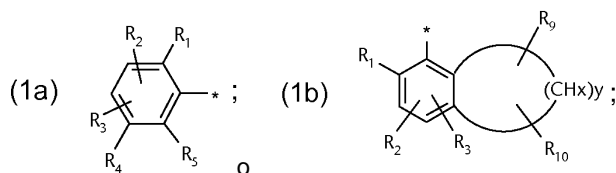
5

Preferiblemente la sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV es seleccionada de entre los compuestos de la fórmula



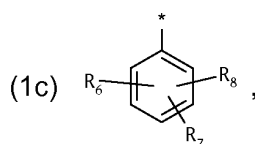
en la que

10 A es un radical de la fórmula



R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; o un radical de la fórmula



15 en la que por lo menos uno de los radicales R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es un radical de la fórmula (1 c);

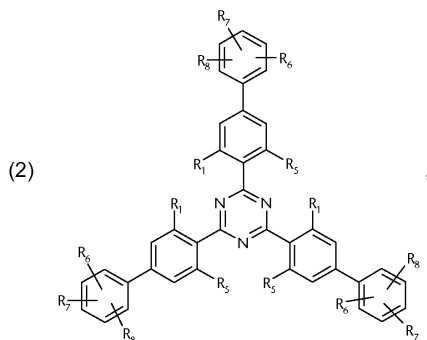
R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> independientemente uno de otro son hidrógeno; hidroxilo; halógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; bifenililo; ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; carboxilo; -COOM; alquilcarboxilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; aminocarbonilo; o mono- o dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; acilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; -COOH;

M es un ion metálico alcalino;

20 x es 1 o 2; y

y es un número de 2 a 10.

Más preferiblemente la sustancia insoluble que absorbe UV es seleccionada de los compuestos de la fórmula



en la que

25 R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> están definidos como en la fórmula (1), y preferiblemente R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógeno.

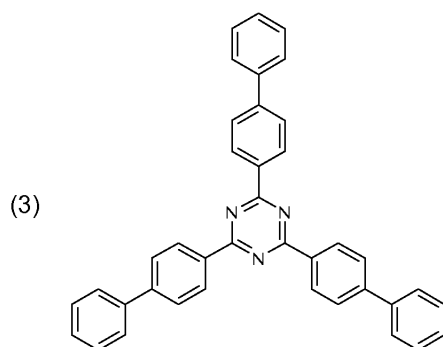
Preferiblemente en la fórmulas (1) y (2) R<sub>6</sub> y R<sub>8</sub> son hidrógeno; y

R<sub>7</sub> es hidrógeno; hidroxil; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -COOM; -COOH; o COOR<sub>10</sub>;

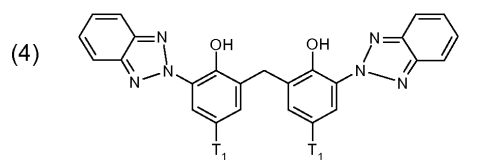
M es un ion de metal alcalino; y

R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

5 En el método de la presente invención se prefieren el máximo los compuestos de la fórmula



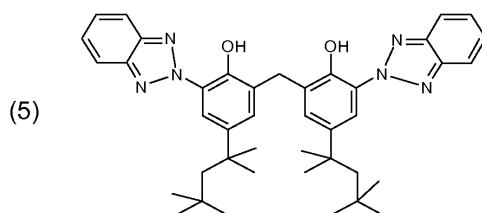
Además, la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV usada en la presente invención es seleccionada de los compuestos de la fórmula



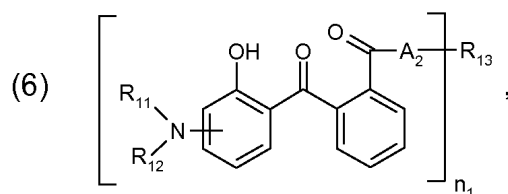
10 en la que

T<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, el cual opcionalmente está sustituido por fenilo; y más preferiblemente alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Se prefieren al máximo las sustancias micronizadas que absorben UV de la fórmula



15 Además, la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV usada en la presente invención es seleccionada de los compuestos de la fórmula



en la que

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> independientemente uno de otro son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; o R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> junto con el átomo de nitrógeno que une, forman un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros;

20 N<sub>1</sub> es un número de 1 a 4;

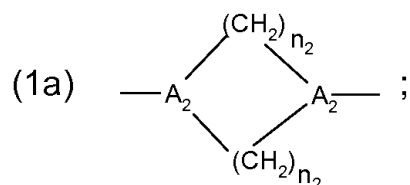
cuando n<sub>1</sub> = 1,

R<sub>13</sub> es un radical heterocíclico saturado o insaturado; hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; ciclohexilo opcionalmente sustituido con

uno o más alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; fenilo opcionalmente sustituido con un radical heterocíclico radical, aminocarbonilo o alquilcarboxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

cuando n<sub>1</sub> es 2,

- 5 R<sub>13</sub> es un radical alquileo, cicloalquileo, alquenileno o fenileno el cual está opcionalmente sustituido por un grupo carbonilo o carboxi; un radical de la fórmula \*-CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-\* o R<sub>13</sub> junto con A<sub>2</sub> forma un radical bivalente de la fórmula



en la que

n<sub>2</sub> es un número de 1 a 3;

- 10 cuando n<sub>1</sub> es 3,

R<sub>13</sub> es un radical alcanotriilo;

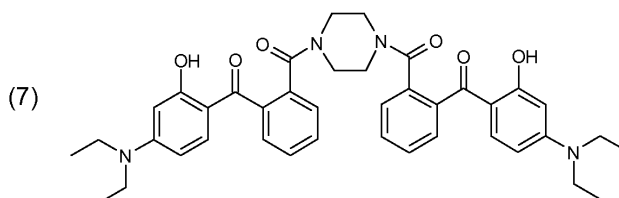
cuando n<sub>1</sub> es 4,

R<sub>13</sub> es un radical alcanotetrailo;

A<sub>2</sub> es -O-; o-N(R<sup>15</sup>)-; y

- 15 R<sub>15</sub> es hidrógeno; alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

En el método de la presente invención se prefiere al máximo la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV de la fórmula



- 20 Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> denota un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-octadecilo, eicosilo, metoxietilo, etoxipropilo, 2-etilhexilo, hidroxietilo, cloropropilo, N,N-dietilaminopropilo, cianoetilo, fenetilo, bencilo, p-tert-butilfenetilo, p-tert-octilfenoxi-etilo, 3-(2,4-di-tert-amilfenoxi)-propilo, etoxicarbonilmetil-2-(2-hidroxietoxi)etilo o 2-furiletilo.

- 25 Alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> es por ejemplo alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

- 30 Cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> es por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo o ciclodecilo y preferiblemente ciclohexilo. Estos radicales pueden estar sustituidos, por ejemplo por uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> iguales o diferentes, preferiblemente por metilo, y/o hidroxilo. Si los radicales cicloalquilo están sustituidos por uno o más radicales, ellos están sustituidos preferiblemente uno, dos o cuatro, preferiblemente por uno o dos radicales iguales.

- 35 Cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> es por ejemplo ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, ciclónonanilo o ciclodecenilo y preferiblemente ciclohexenilo. Estos radicales pueden estar sustituidos con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> iguales o diferentes, preferiblemente con metilo, y/o hidroxilo. Si los radicales cicloalquenilo están sustituidos con uno o más radicales, ellos están sustituidos preferiblemente con uno, dos, tres o cuatro, preferiblemente con uno o dos radicales iguales o diferentes.

Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos con hidroxilo son por ejemplo hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo o hidroxipentilo.

Un radical alquileo es preferiblemente un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, como por ejemplo metileno, etileno, propileno, butileno, hexileno u octileno.

Opcionalmente los radicales alquileo pueden estar sustituidos con uno o más radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

5 Si R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales heterocíclicos, estos comprenden uno, dos, tres o cuatro heteroátomos de anillo, iguales o diferentes. Se da especial preferencia a los heterociclos que contienen uno, dos o tres, especialmente uno o dos, heteroátomos idénticos o diferentes. Los heterociclos pueden ser mono- o policíclicos, por ejemplo mono-, bi- o tricíclicos. Preferiblemente son mono- o bicíclicos, especialmente monocíclicos. Los anillos contienen preferiblemente 5, 6 o 7 miembros de anillo. Son ejemplos de sistemas heterocíclicos monocíclicos y bicíclicos de los cuales pueden derivarse radicales que ocurren en los compuestos de la fórmula (1) o (2), por ejemplo, pirroles, 10 furano, tiofeno, imidazoles, pirazoles, 1,2,3-triazoles, 1,2,4-triazoles, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, pirano, tiopirano, 1,4-dioxano, 1,2-oxazina, 1,3-oxazina, 1,4-oxazina, indoles, benzotiofenos, benzofurano, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina y tiomorfolina.

15 Las esferas de molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio usadas en la presente invención son un producto altamente esférico, de alta densidad que está destinado a molinos horizontales. Su densidad (> 6 g/cc) las habilita para bases de molino de alta viscosidad.

Además, las esferas para molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio no se oxidan ("hollín") en presencia de dispersiones acuosas. Como resultado, ofrecen las ventajas de la densidad del medio metálico sin oxidación.

Las esferas para molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio típicas tienen las siguientes propiedades:

Composición química 95% ZrO<sub>2</sub>, 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

20 Densidad específica: 6.0g/cm<sup>3</sup>

Resistencia a la flexión: 1200MPa

Dureza (Hv10): 1250

Módulo de elasticidad: 210GPa

Tenacidad de fractura: 6.0MPam<sup>0</sup>

25 Los compuestos orgánicos ligeramente solubles que se usan en la presente invención están presentes en el estado micronizado y son preparados preferiblemente mediante procesos de molienda en húmedo.

30 Un aparato de molienda para la preparación de los compuestos orgánicos micronizados ligeramente solubles que puede ser usado es por ejemplo, un molino de chorro, molino de bolas, molino vibratorio o molino de martillos, preferiblemente un molino de mezcla de alta velocidad. Incluso los molinos más preferibles son modernos molino de bolas; son fabricantes de estos tipos de molino, por ejemplo, Netzsch (molino LMZ), Drais (DCP-Viscoflow o Cosmo), Bühler AG (molinos centrífugos) o Bachhofer.

Las sustancias orgánicas insolubles que absorben UV usadas en la presente invención son micronizadas preferiblemente en la presencia de un alquil poliglucósido. Además, tales formulaciones no forman aglomerados y permanecen en una forma dispersa y no se decantan fácilmente.

35 La molienda de los compuestos orgánicos ligeramente solubles usados en la presente invención es llevada a cabo preferiblemente con un agente antiespumante como auxiliar de molienda.

Al agente antiespumante es seleccionado preferiblemente de entre aceites vehículo, aceites de silicona e inhibidores de espuma de silicona, sílice hidrófoba, derivados hidrófobos de grasa y ceras, polímeros insolubles en agua, componentes anfífilicos, emulsificantes y agentes de acoplamiento.

40 Los aceites vehículo son aceites minerales insolubles en agua parafínicos y nafténicos, junto con aceites vegetales tales como aceite de resina, aceite de ricino, aceite de soja o aceite de maní. Los agentes útiles incluyen residuos de la síntesis oxo de alcohol, alquilbencenos, y aceites ordinarios de la carbonización a baja temperatura de lignito u otros materiales bituminosos.

45 Los aceites de silicona más importantes son los polidimetilsiloxanos, en los cuales dos extremos de cadena están saturados con grupos trimetilsililo. El número de unidades siloxano representa típicamente intervalos de 2 a 2000.

Los agentes antiespumantes son suministrados en forma de dispersiones anhidras de sílice pirógena o hidrófoba en aceite de silicona. Tales mezclas son aceitosas y turbias. En algunos casos tienen la consistencia de una pasta,

pero los inhibidores de espuma usados más comúnmente para sistemas acuosos son emulsiones al 5 - 50 %.

Otros ejemplos de agentes antiespumantes que pueden ser usados en la presente invención son sílice hidrófoba. Se han perfeccionado varios métodos para la preparación de sílice hidrófoba. Los más importantes son atomización de la sílice con aceite de silicona y atemperación a 250 - 350°C, tratamiento con vapores de haluros de organosilicio en un autoclave, y dispersión de la sílice en un aceites de silicona a temperatura elevada y recuperación del sólido mediante centrifugación.

Los derivados hidrófobos de grasas y ceras incluyen los siguientes materiales:

- ésteres de ácidos grasos de alcoholes monofuncionales y polifuncionales;
- amidas y sulfonamidas de ácidos grasos;
- 10 - ceras parafínicas de hidrocarburos, ozoquerita, y cera montana;
- mono-, di-, y triésteres de ácido fosfórico de alcoholes grasos de cadena corta y cadena larga;
- alcoholes grasos naturales o sintéticos de cadena corta y cadena larga;
- jabones insolubles en agua de ácidos grasos de cadena larga, incluyendo estearato de aluminio, estearato de calcio, y behenato de calcio;
- 15 - alcoholes grasos perfluorados.

Son ejemplos de polímeros insolubles en agua resinas de alquilo modificadas con ácido graso, de baja masa molecular; novolacs de baja masa molecular; copolímeros de acetato de vinilo y diésteres de ácido maleico de cadena larga y ácido fumárico; y polímeros de metilmetacrilato vinilpirrolidona. Otros materiales poliméricos relevantes incluyen poli (propilen glicoles) y productos de adición de alta masa molecular de óxido de propileno sobre glicerina, trimetilpropano, pentaeritritol, trietanolamina, dipentaeritritol o poliglicerol, productos de adición de óxido de butileno o  $\alpha$ -epóxidos de cadena larga con alcoholes polivalentes.

Los compuestos anfífilicos incluyen componentes antiespumantes con solubilidad variable en agua cuyos efectos inhibidores de la espuma son debidos a una variedad de mecanismos. Ejemplos incluyen oleato de sodio y los jabones de ácido graso endurecido de pescado usados como reguladores de espuma en detergentes, tensioactivos no iónicos como alcoholes pobremente etoxilados, ácidos grasos, ácidos de rosina, amins grasas y derivados de alquil-fenol con valores de HLB (balance hidrofílico-lipofílico) < 10. Otros ejemplos son tensioactivos de silicona. Estos son aceites de silicona a los cuales se han unido químicamente grupos poliéter.

Son ejemplos de emulsificantes los ésteres etoxilados de sorbitano.

Son ejemplos de agentes de acoplamiento los glicoles, alcoholes de baja masa molecular u otros ingredientes conocidos como agentes de solubilidad tales como naftalenosulfonato o p-toluenosulfonato.

Los agentes antiespumantes son usados en cantidades desde 0.01 a 10, preferiblemente de 0.01 a 1 % en peso, con base en la dispersión de sustancia micronizada que absorbe UV.

Preferiblemente, la sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV, producida de acuerdo con el método de la presente invención tiene un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 0.01 a 2, más preferiblemente de 0.02 a 1.5, en especial de 0.05 a 1.0 $\mu$ .

Con máxima preferencia, el promedio de tamaño de partícula está en el intervalo de 0.01 a 2.0 $\mu$ .

Los compuestos de la fórmula (1) preparados de acuerdo con el método de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados como filtros UV, es decir para proteger materiales orgánicos sensibles a la luz ultravioleta, en particular la piel y el cabello de humanos y animales, de los efectos dañinos de la radiación UV. Por ello estos compuestos son adecuados como protectores solares en preparaciones cosméticas, farmacéuticas y de medicina veterinaria.

Las formulaciones cosméticas o composiciones farmacéuticas de acuerdo con la presente invención pueden contener adicionalmente uno o más de un filtro convencional UV adicional, según se lista en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1: sustancias filtro UV adecuadas y adyuvantes que pueden ser usados adicionalmente con las sustancias que absorben UV de acuerdo con la presente invención

No.	Nombre químico	No. CAS
1	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metileno]bicyclo-[2.2.1]heptan-2-ona; p-metil benciliden alcanfor	36861-47-9
2	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetileno)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ona; benciliden alcanfor	15087-24-8
3	(2-hidroxi-4-metoxifenil)(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
4	2,4-dihidroxibenzofenona	131-56-6
5	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	131-55-5
6	2-hidroxi-4-metoxi benzofenona;	131-57-7
7	Ácido 2-hidroxi-4-metoxi benzofenona-5-sulfónico	4065-45-6
8	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona	131-54-4
9	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona	131-53-3
10	Ácido alfa-(2-oxoborn-3-ilideno)tolueno-4-sulfónico y sus sales (Mexoryl SL)	56039-58-8
11	1-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona (Avobenzona)	70356-09-1
12	Sulfato de metil N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ilideno)metil]anilinio (Mexoryl SO)	52793-97-2
22	Homosalato de 3,3,5-trimetil ciclohexil-2-hidroxi benzoato;	118-56-9
23	Isopentil p-metoxicinamato; isoamil metoxi cinamato	71617-10-2
27	Mentil-o-aminobenzoato	134-09-8
28	Mentil salicilato	89-46-3
29	2-etilhexil 2-ciano,3,3-difenilacrilato; octocrileno	6197-30-4
30	2- etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato	21245-02-3
31	2- etilhexil 4- metoxicinamato; octil metoxi cinamato	5466-77-3
32	2- etilhexil salicilato	118-60-5
33	4,4',4''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triiltriimino)tris-,tris(2-etilhexil)éster de ácido benzoico; 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina (Octil Triazona)	88122-99-0
34	4- ácido aminobenzoico	150-13-0
35	4-amino, etil éster de ácido benzoico, polímero con oxirano	113010-52-9
38	Ácido 2- fenil-1H- bencimidazol- 5- sulfónico; ácido fenilbencimidazolsulfónico	27503-81-7
39	N-[[4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-ilideno)metil]fenil]metil]- 2-propenamida, homopolímero	147897-12-9
40	Trietanolamina salicilato	2174-16-5
41	3, 3'-(1,4-fenilenodimetileno)bis[ácido 7, 7-dimetil-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptano-1 metanosulfónico] (Cibafast H)	90457-82-2
42	Dióxido de titanio (tamaño de partícula primaria 10 - 50 nm) por ejemplo T805 o Eusolex T-AVO, Eusolex T-2000, dióxido de titanio VT 817	13463-67-7
44	Óxido de zinc (tamaño de partícula primaria 20-100 nm) por ejemplo óxido de zinc NDM, óxido de zinc ZCote HP1, Nanox óxido de zinc	1314-13-2
45	2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol](Tinosorb M)	103597-45-1



Tabla 1: sustancias filtro UV adecuadas y adyuvantes que pueden ser usados adicionalmente con las sustancias que absorben UV de acuerdo con la presente invención

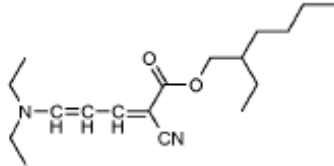
No.	Nombre químico	No. CAS
46	2,4-bis{[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil}-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina (Tinosorb S)	187393-00-6
47	Ácido 1 H-bencimidazol-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-, sal de disodio	180898-37-7
48	4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]-fenil]amino]1,3,5-triazina-2,4-diiil]diimino]bis-, bis(2-etilhexil)-éster de ácido benzoico; dietilhexil butamido triazona (Uvasorb HEB)	154702-15-5
49	Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-; drometrizole trisiloxano (Mexoryl XL)	155633-54-8
50	Dimeticodietilbenzalmalonato; Polysilicona 15 (Parsol SLX)	207574-74-1
51	Ácido bencenosulfónico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(1-metilpropil)-, sal de monosodio (Tinogard HS)	92484-48-5
52	2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil éster de ácido benzoico, (Uvinul A Plus)	302776-68-7
53	N-[3-[[4-(dimetilamino)benzoil]amino]propil]-N,N-dimetil-1-dodecanaminio, sal con ácido 4-metilbencenosulfónico (1:1) (Escalol HP610)	156679-41-3
54	Cloruro de N,N,N-trimetil-3-[(1-oxo-3-fenil-2-propenil)-amino]-1propanaminio	177190-98-6
55	Ácido 1 H-bencimidazole-4,6-disulfónico, 2,2'-(1,4-fenilen)bis-	170864-82-1
56	2,4,6-tris(4-metoxifenil)- 1,3,5-triazina,	7753-12-0
57	2,4,6-tris[4-[(2-etilhexil)oxi]fenil]- 1,3,5-triazina,	208114-14-1
58	Metil sulfato de 3-[[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]amino]-N,N-dietil-N-metil-1-propanaminio, (sal)	340964-15-0
59	Ácido 2-propenoico, 3-(1 H-imidazol-4-il)-	104-98-3
60	2-hidroxi-, [4-(1-metiletil)fenil]metil éster de ácido benzoico,	94134-93-7
61	1,2,3-propanotriol, 1-(4-aminobenzoato) (Gliceril PABA)	136-44-7
62	Ácido benzenoacético, 3,4-dimetoxi- $\alpha$ -oxo- 4732	4732-70-1
63	2-ciano-3,3-difenil-, etil éster de ácido 2-propenoico,	5232-99-5
64	P-menth-3-il éster de ácido antranílico	134-09-8
65	Sal de mono sodio o de disodio de ácido 2,2'-bis(1,4-fenilen)-1H-bencimidazole-4,6-disulfónico fenil dibencimidazol tetrasulfonato (Neo Heliopan AP)	349580-12-7,
66	1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N'-bis[4-[5-(1,1-dimetilpropil)-2-benzoxazolil]fenil]-N''-(2-etilhexil)-(Uvasorb K2A)	288254-16-0
67	Derivados de merocianina como se describe en los documentos WO 2004006878, WO2006032741, IPCOM000022279D y en IP.COM JOURNAL (2005), 5(7B), 18	
68		
69	Esteroles (colesterol, lanosterol, fitosteroles), como se describe en el documento WO0341675	

Tabla 1: sustancias filtro UV adecuadas y adyuvantes que pueden ser usados adicionalmente con las sustancias que absorben UV de acuerdo con la presente invención

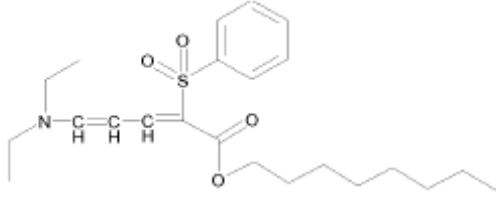
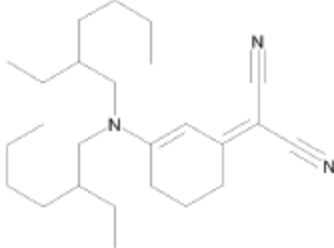
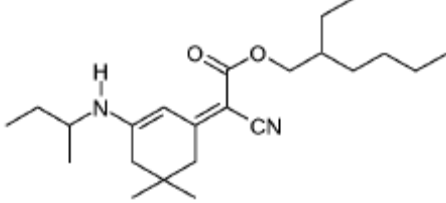
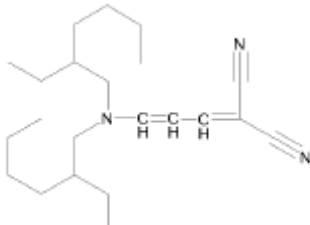
No.	Nombre químico	No. CAS
70	Micosporinas y/o aminoácidos similares a micosporina como se describe en el documento WO2002039974, por ejemplo Helioguard 365 de Milbelle AG, aminoácidos similares a micosporina aislados del alga roja porphyra umbilicalis (INCI: Porphyra Umbilicalis) que están encapsulados dentro de liposomas,)	
71	Ácido alfa-lipoico como se describe en el documento DE 10229995	
72	Polímeros orgánicos sintéticos como se describe en el documento EP 1371358, [0033]-[0041]	
73	Filosilicatos como se describe en el documento EP 1371357 [0034]-[0037]	
74	Compuestos de sílice como se describe en el documento EP1371356, [0033]-[0041]	
75	Partículas inorgánicas como se describe en el documento DE10138496 [0043]-[0055]	
76	Partículas de látex como se describe en el documento DE10138496 [0027]-[0040]	
77	Ácido 2,2'-(1,4-fenilen)bis-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, sal de disodio; Bisimidazilato (Neo Heliopan APC)	180898-37-7
78		
79		
80	 isómero E o Z o mezcla de isómeros E/Z	
81		

Tabla 1: sustancias filtro UV adecuadas y adyuvantes que pueden ser usados adicionalmente con las sustancias que absorben UV de acuerdo con la presente invención

No.	Nombre químico	No. CAS
82	Di-2-etilhexil-3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benzalmonato (Oxinex ST, EMD Chemicals, como se describe en el documento US 20040247536)	
83	2,4,6-tris-1,1',4',1"-terfenil-4-il-1,3,5-triazina	
84	2,4,6-tris(p-bifenilil)-s-triazina 31274-51-8	31274-51-8

5 Las preparaciones cosméticas o farmacéuticas pueden ser, por ejemplo, cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas y acuosas/alcohólicas, emulsiones, composiciones de cera/grasa, preparaciones en barra, polvos o ungüentos. Adicionalmente a los filtros UV mencionados anteriormente, las preparaciones cosméticas farmacéuticas pueden contener además adyuvantes como se describe posteriormente.

10 Como emulsiones que contienen agua y aceite (por ejemplo emulsiones o microemulsiones aceite en agua, agua en aceite, aceite en agua en aceite y agua en aceite en agua) las preparaciones contienen, por ejemplo, de 0.1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 15 % en peso y especialmente de 0.5 a 10 % en peso, con base en el peso total de la composición, de una o más sustancias que absorben UV, de 1 a 60 % en peso, especialmente de 5 a 50 % en peso y preferiblemente de 10 a 35 % en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un componente de aceite, de 0 a 30 % en peso, especialmente de 1 a 30 % en peso y preferiblemente de 4 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un emulsificante, de 10 a 90 % en peso, especialmente de 30 a 90 % en peso, con base en el peso total de la composición, de agua, y de 0 a 88.9 % en peso, especialmente de 1 a 50 % en peso, de otros adyuvantes cosméticamente aceptables.

15 Las preparaciones cosméticas o farmacéuticas pueden ser, por ejemplo, cremas, geles, lociones, soluciones alcohólicas y acuosas/alcohólicas, emulsiones, composiciones de cera/grasa, preparaciones en barra, polvos o ungüentos. Adicionalmente a los filtros UV mencionados anteriormente, las preparaciones cosméticas o farmacéuticas pueden contener otros adyuvantes como se describe posteriormente.

20 Como emulsiones que contienen agua y aceite (por ejemplo emulsiones o microemulsiones agua en aceite, aceite en agua, aceite en agua en aceite, y agua en aceite en agua) las preparaciones contienen, por ejemplo, de 0.1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 15 % en peso y especialmente de 0.5 a 10 % en peso, con base en el peso total de la composición, de uno o más sustancias que absorben UV, de 1 a 60 % en peso, especialmente de 5 a 50 % en peso y preferiblemente de 10 a 35 % en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un componente de aceite, de 0 a 30 % en peso, especialmente de 1 a 30 % en peso y preferiblemente de 4 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición, de por lo menos un emulsificante, de 10 a 90 % en peso, especialmente de 30 a 90 % en peso, con base en el peso total de la composición, de agua, y de 0 a 88.9 % en peso, especialmente de 1 a 50 % en peso, de otros adyuvantes cosméticamente aceptables.

30 Las composiciones/preparaciones cosméticas o farmacéuticas de acuerdo con la invención pueden contener también uno o más compuestos adicionales como alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, triglicéridos naturales o sintéticos incluyendo ésteres de glicerilo y derivados, ceras perlescentes: aceite de hidrocarburo: siliconas o siloxanos, agentes superengrasantes organosustituidos, tensioactivos, reguladores de consistencia/espesantes y modificadores de reología, polímeros, ingredientes biogénicos activos, ingredientes desodorantes activos, agentes anticaspa, antioxidantes, agentes hidrotropos, conservantes y agentes inhibidores de las bacterias, aceites de perfume, colorantes, esferas de polímero o esferas huecas, como mejoradores de SPF.

35 Preparaciones cosméticas o farmacéuticas

Las formulaciones cosméticas o farmacéuticas están contenidas en una amplia variedad de preparaciones cosméticas. Entran en consideración, por ejemplo, especialmente las siguientes preparaciones:

- preparaciones para el cuidado de la piel, por ejemplo: lavado de la piel y preparaciones de limpieza en la forma de comprimido o jabones líquidos, detergentes sin jabón o pastas de lavado,
- 40 -preparaciones para baño, por ejemplo preparaciones de baño líquidas (baños de espuma, leches, preparaciones para ducha) o sólidos, por ejemplo cubos para baño y sales de baño;
- preparaciones para el cuidado de la piel como por ejemplo emulsiones para la piel, multi-emulsiones o aceites para la piel;
- preparaciones para el cuidado cosmético personal, por ejemplo maquillaje facial en la forma de cremas para el día

- o cremas en polvo, polvos para la cara (suelos o comprimidos), colorete o maquillaje en crema, preparaciones para el cuidado de los ojos, por ejemplo preparaciones de sombras para los ojos, mascarillas, delineadores de ojos, cremas para los ojos o cremas para arreglar los ojos; preparaciones para el cuidado de los labios, por ejemplo lápices labiales, brillos labiales, lápices para el contorno de labios, preparaciones para el cuidado de las uñas, tales como barniz para uñas, agentes para retirar el barniz de uñas, endurecedores de uñas o agentes para remover la cutícula;
- 5
- preparaciones para el cuidado de los pies, por ejemplo baños para los pies, polvos para los pies, cremas para los pies o bálsamos para los pies, desodorantes especiales y antitranspirantes o preparaciones para retirar los callos;
- 10
- preparaciones protectoras contra la luz, tales como leches para el sol, lociones, cremas o aceites, bloqueadores solares o tropicales, preparaciones para antes del bronceado o preparaciones después de la exposición al sol;
  - preparaciones para broncear la piel, por ejemplo cremas de autobronceado;
  - preparaciones para despigmentar, por ejemplo preparaciones para blanquear la piel o preparaciones para iluminar la piel;
  - repelentes contra insectos, por ejemplo aceites, lociones, atomizados o barras repelentes contra insectos;
- 15
- desodorantes, tales como atomizados desodorantes, atomizados accionados por bomba, geles desodorantes, barras o esferas para aplicación;
  - antitranspirantes, por ejemplo barras antitranspirantes, cremas o esferas para aplicación;
  - preparaciones para la limpieza y cuidado de la piel manchada, por ejemplo detergentes sintéticos (sólidos o líquidos), preparaciones para escamar o frotar o máscaras de descamación;
- 20
- preparaciones para retirar el cabello en forma química (depilación), por ejemplo polvos para retirar el cabello, preparaciones líquidas para retirar el cabello, preparaciones para retirar el cabello en forma de crema o de pasta, preparaciones en forma de gel o espumas en aerosol para retirar el cabello;
  - preparaciones para la afeitada, por ejemplo jabón para la afeitada, cremas para espuma para la afeitada, cremas no espumosas para la afeitada, espumas y geles, preparaciones para antes de la afeitada para afeitada en seco, productos para después de la afeitada o lociones para después de la afeitada;
- 25
- preparaciones de fragancia, por ejemplo fragancias (agua de colonia, agua de baño, agua de perfume, perfume de baño, perfume), aceites de perfume o cremas de perfume;
  - preparaciones para el tratamiento cosmético del cabello, por ejemplo preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús y acondicionadores, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones de tratamiento previo, tónicos para el cabello, cremas para el peinado, geles para el peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos del cabello, preparaciones para dar estructura al cabello, por ejemplo preparaciones para el ondulado el cabello para ondulación permanente (ondulación en caliente, ondulación suave, ondulación en frío), preparaciones para alisar el cabello, preparaciones líquidas para asentar el cabello, espumas para el cabello, atomizados para el cabello, preparaciones de blanqueamiento, por ejemplo soluciones de peróxido de hidrógeno, champús para aclarar, cremas blanqueadoras, polvos blanqueadores, aceites o pastas para blanquear, colorantes para el cabello temporales, semipermanentes o permanentes, preparaciones que contienen pigmentos autooxidantes, o colorantes naturales para el cabello, tales como henna o manzanilla.

#### Formas de presentación

- 40 Las formulaciones finales listadas pueden existir en una amplia variedad de formas de presentación, por ejemplo:
- en la forma de preparaciones líquidas como una emulsión agua en aceite, aceite en agua, aceite en agua en aceite, agua en aceite en agua o emulsiones con inversión de fase por temperatura y todas las clases de microemulsiones,
  - en la forma de un gel,
- 45
- en la forma de un aceite, una crema, leche o loción,
  - en la forma de un polvo, una laca, un comprimido o maquillaje,
  - en la forma de una barra,

- en la forma de un atomizado (atomizado con gas propelente o atomizado por acción de bomba) o en aerosol,
- en la forma de una espuma, o
- en la forma de una pasta.

5 De especial importancia como preparaciones cosméticas para la piel son preparaciones protectoras contra la luz, tales como leches, lociones, cremas, aceites protectores contra el sol, bloqueadores contra el sol o tropicales protectores contra el sol, preparaciones para el uso previo al bronceado o después de la exposición al sol, también preparaciones para broncear la piel, por ejemplo cremas para autobronceado. De particular interés son cremas protectoras contra el sol, lociones protectoras contra el sol, leche protectora contra el sol y preparaciones protectoras contra el sol en la forma de un atomizado.

10 De especial importancia como preparaciones cosméticas para el cabello son las preparaciones mencionadas anteriormente para el tratamiento del cabello, especialmente preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús, acondicionadores para el cabello, preparaciones para el cuidado del cabello, por ejemplo preparaciones para pretratamiento, tónicos para el cabello, cremas para el peinado, geles para el peinado, pomadas, enjuagues para el cabello, paquetes de tratamiento, tratamientos intensivos del cabello, preparaciones para alisar el cabello, preparaciones para asentar el cabello, espumas para el cabello y atomizados para el cabello. De especial interés son las preparaciones para el lavado del cabello en la forma de champús.

15 Un champú tiene, por ejemplo, la siguiente composición: de 0.01 a 5 % en peso de una composición que absorbe UV de acuerdo con la invención, 12.0 % en peso de laureth-2-sulfato de sodio, 4.0 % en peso de cocamidopropil betaina, 3.0 % en peso de cloruro de sodio y agua hasta 100%.

20 Otros ingredientes típicos en tales formulaciones son conservantes, agentes bactericidas y bacteriostáticos, perfumes, colorantes, pigmentos, agentes espesantes, agentes hidratantes, humectantes, grasas, aceites, ceras u otros ingredientes típicos de formulaciones cosméticas y para el cuidado personal, tales como alcoholes, poli-alcoholes, polímeros, electrolitos, solventes orgánicos, derivados de silicona, emolientes, emulsificantes o tensioactivos emulsificantes, tensioactivos, agentes dispersantes, antioxidantes, antiirritantes y agentes antiinflamatorios, etc.

25 La preparación cosmética de acuerdo con la invención se distingue por la excelente protección de la piel humana contra el efecto dañino de la luz solar.

**Ejemplos**

**A. Ejemplos de preparación**

30 **Ejemplo A1:**

La formulación para molienda comprende como sustancia que absorbe UV, tris-bifenil-triazina y 1% de simeticona, la cual es una mezcla de Dimeticona con un promedio de longitud de cadena de 200 a 350 unidades de dimetilsiloxano y sílice hidratada.

Formulación para molienda

%	Ingrediente	INCI/nombre químico
50	Sustancia que absorbe UV	Tris-bifenil Triazina
39.6	Agua	Agua/agua
1.3	Solución de soda cáustica 1 mol/l	Hidróxido de sodio
7.5	Plantacare 2000 UP	Decil glucósido
1	Silfoam SE 2 (corresp. a simeticona 0.2%)	Polidimetilsiloxano + agentes de relleno
0.3	Hidrogenofosfato de disodio	Hidrogenofosfato de disodio
0.2	Butilen glicol	1,3 butanodiol
0.1	Goma xantano Rhodia	Goma xantano

## ES 2 630 402 T3

La molienda es llevada a cabo en un molino piloto Bachhofen que tiene un contenedor de molienda de 0.6 litros. Los agregados de molienda son aceleradores (agregados de molienda del tipo rueda) de Bachhofen.

Las esferas de molienda son de óxido de zirconio estabilizadas con itrio (perlas Draison de Tosoh) con un promedio de tamaño de partícula de 0.3 - 0.4 mm.

- 5 El llenado con esferas de molienda es 65 a 70% en peso del volumen del espacio de molienda.

La velocidad de agitación es 8 m/s por 15 minutos, con enfriamiento con agua.

Las ayudas de molienda son separadas por centrifugación después del proceso de molienda.

### Ejemplo A2:

- 10 Las esferas de molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio del ejemplo A1 son sustituidas con perlas de molienda de SAZ ER120, tamaño 0.3 a 0.4 mm y los aceleradores están hechos de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

### Ejemplo A3:

Los aceleradores del ejemplo A2 son reemplazados por aceleradores de acero.

### Mediciones

- 15 Se determinan los tamaños de partícula con FOQELS.

La extinción es calculada sobre 1cm a 1% con base en la tris-bifenilo triazina activa, medida en una celda de 8 mm de sándwich (Hellma) en un espectrómetro Perkin-Elmer UV-Vis con una bola de integración a una concentración activa de aproximadamente 1 %.

### Resultados

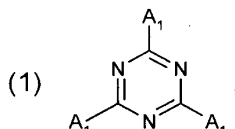
	Aplicación de energía [kWh/kg de dispersión]	E 1,1	Tamaño de partícula $D^{50}/D^{90}$ [mm]
Ejemplo A1	1.8	1230	88/180
Ejemplo A2	2.8	1180	95/200
Ejemplo A3	2.2	1190	95/190

20

REIVINDICACIONES

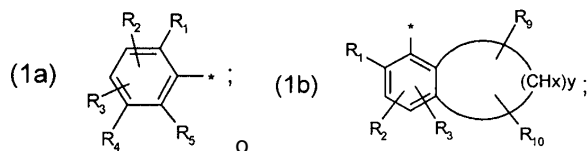
1. Un método para preparar una composición que comprende una sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV, el cual comprende la molienda de la sustancia orgánica insoluble que absorbe UV, en forma de partícula gruesa, en un aparato de molienda que comprende esferas de molienda de óxido de zirconio estabilizadas con itrio, en presencia de alquil poliglucósido que tiene la fórmula  $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ , en la cual n es un entero que varía de 8 a 16 y x es el nivel promedio de polimerización del fragmento de glucósido ( $C_6H_{10}O_5$ ) y varía de 1.4 a 1.6, o un éster del mismo y en presencia de un agente antiespumante como agente auxiliar de dispersión.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV es seleccionada de los compuestos de la fórmula



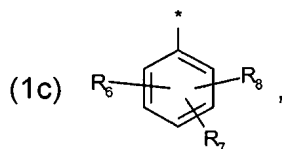
en la que

A es un radical de la fórmula



$R_1$  y  $R_5$  independientemente uno de otro son hidrógeno; alquilo  $C_1-C_{18}$ ; o arilo  $C_6-C_{12}$ ;

$R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  independientemente uno de otro son hidrógeno; o un radical de la fórmula



en la que por lo menos uno de los radicales  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  es un radical de la fórmula (1c);

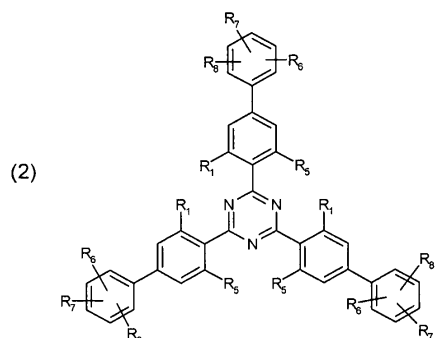
$R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  independientemente uno de otro son hidrógeno; hidroxilo; halógeno; alquilo  $C_1-C_{18}$ ; alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{12}$ ; bifenililo; ariloxi  $C_6-C_{12}$ ; alquiltio  $C_1-C_{18}$ ; carboxilo;  $-COOM$ ; alquilcarboxilo  $C_1-C_{18}$ ; aminocarbonilo; o mono- o dialquilamino  $C_1-C_{18}$ ; acilamino  $C_1-C_{10}$ ;  $-COOH$ ;

M es un ion metálico alcalino;

x es 1 o 2; y

y es un número de 2 a 10.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV es seleccionada de los compuestos de la fórmula



en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> están definidos como en la reivindicación 2.

4. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son hidrógeno.

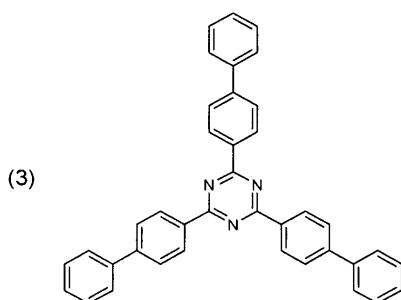
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que R<sub>6</sub> y R<sub>8</sub> son hidrógeno.

5 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que R<sub>7</sub> es hidrógeno; hidroxilo; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; -COOM; -COOH; o COOR<sub>10</sub>;

M es un ion de metal alcalino; y

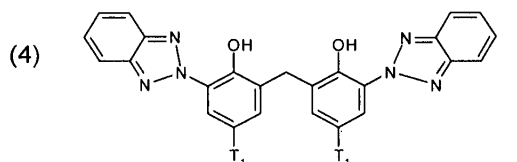
R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que se usa el compuesto de la fórmula



10

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV es seleccionada de los compuestos de la fórmula



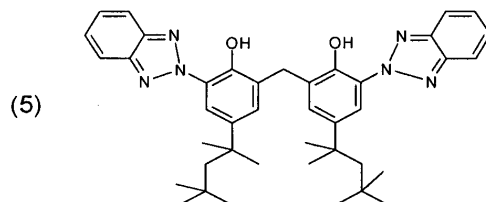
en la que

15 T<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, el cual opcionalmente está sustituido por fenilo.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que

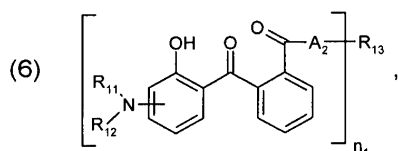
T<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

10. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV corresponde a la fórmula



20

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV es seleccionada de los compuestos de la fórmula





en la que

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> independientemente uno de otro son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; o R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> junto con el átomo de nitrógeno que une, forman un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros;

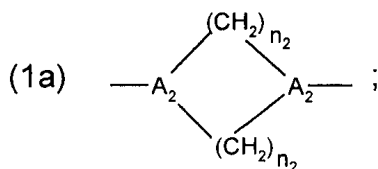
n<sub>1</sub> es un número de 1 a 4;

5 cuando n<sub>1</sub> = 1,

R<sub>13</sub> es un radical heterocíclico saturado o insaturado; hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; ciclohexilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; fenilo opcionalmente sustituido con un radical heterocíclico radical, aminocarbonilo o alquilcarboxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

cuando n<sub>1</sub> es 2,

10 R<sub>13</sub> es un radical alquileo, cicloalquileo, alquenileo o fenileo el cual está opcionalmente sustituido por un grupo carbonilo o carboxi; un radical de la fórmula \*-CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>-\* o R<sup>13</sup> junto con A<sub>2</sub> forma un radical bivalente de la fórmula



en la que

15 n<sub>2</sub> es un número de 1 a 3;

cuando n<sub>1</sub> es 3,

R<sub>13</sub> es un radical alcanotriilo;

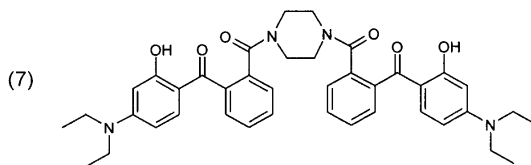
cuando n<sub>1</sub> es 4,

R<sub>13</sub> es un radical alcanotetrailo;

20 A<sub>2</sub> es -O-; o-N(R<sub>15</sub>)-; y

R<sub>15</sub> es hidrógeno; alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la sustancia insoluble micronizada que absorbe UV corresponde a la fórmula



25 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el agente antiespumante es seleccionado de aceites vehículo, aceites de silicona e inhibidores de espuma de silicona, sílice hidrófoba, derivados de grasa y ceras e hidrófobos, polímeros insolubles en agua, componentes anfífilicos, emulsificantes y agentes de acoplamiento.

30 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el agente antiespumante es seleccionado de polidimetilsiloxano.

15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la cantidad de agente antiespumante es de 0.01 a 1 % en peso.

35 16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la sustancia orgánica insoluble micronizada que absorbe UV así obtenida tiene un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 0.01 a 2.0μ.

17. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual la sustancia orgánica insoluble micronizada que

## ES 2 630 402 T3

absorbe UV así obtenida tiene un promedio de tamaño de partícula  $< 0.1 \mu$ .