



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 483**

51 Int. Cl.:
C09C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03730094 .4**

86 Fecha de presentación : **22.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1631628**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Micropigmentos inorgánicos que absorben luz y su uso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **KEMIRA PIGMENTS Oy**
28840 Pori, FI

72 Inventor/es: **Dahms, Gerd;**
Seidel, Holger;
Antinluoma, Olli-Pekka y
Multisilta, Riku

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 287 483 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

Micropigmentos inorgánicos que absorben luz y su uso.

5 La invención se refiere al uso de micropigmentos inorgánicos que absorben luz en agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas, a pigmentos o micropigmentos inorgánicos que absorben luz adecuados y a procedimientos para su producción.

10 Desde hace tiempo se conocen agentes protectores frente a la luz y emulsiones cosméticas que contienen dióxido de titanio micronizado como micropigmento. Además de los filtros protectores frente a la luz orgánicos, el dióxido de titanio microfino o micronizado sirve para absorber y reflejar la luz. En el caso de aplicaciones habituales depende especialmente de una protección UVA y UVB de los agentes protectores frente a la luz, que deben presentar un efecto de absorción de UV-A y UV-B correspondiente.

15 Debido a la creciente exposición a UV de la piel humana, aumenta la demanda de agentes protectores frente a la luz o agentes antisolares eficaces, que producen una absorción de UV-A y UV-B mejorada. Los agentes antisolares contienen absorbentes de UV o filtros de luz, que transforman la radiación UV en general mediante la denominada desactivación no radiante en calor inofensivo. A este respecto como sustancias orgánicas se tienen en cuenta en primer lugar derivados de benzofenona, hidroxinaftoquinonas, fenilbenzoxazoles y fenilbencimidazoles, trioleato de digaloflo, ésteres del ácido aminobenzoico, ésteres del ácido salicílico, dienonas alicíclicas, ésteres del ácido cinámico, benzalazina etc. Dado que con los filtros protectores frente a la luz orgánicos a menudo no se consiguen factores antisolares o protectores frente a la luz muy altos, y éstos se descomponen a menudo con irradiación UV o tras la aplicación sobre la piel muestran propiedades de penetración no deseadas, se añaden también a las formulaciones antisolares o protectoras frente a la luz habitualmente pigmentos inorgánicos que absorben luz, especialmente micropigmentos inorgánicos que absorben luz. Ejemplos de pigmentos o micropigmentos inorgánicos adecuados son dióxido de titanio, óxido de cerio, óxido de circonio. Estos pigmentos absorben y reflejan la radiación. A este respecto, los micropigmentos actúan sin embargo a menudo como semiconductores, de modo que los electrones se pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Mediante la necesidad de electrones asociada a esto, estos micropigmentos activos a la luz actúan como oxidantes, que pueden desarrollar un efecto perjudicial para la piel. Esto reduce el efecto ventajoso de los micropigmentos inorgánicos que absorben luz habituales. Mediante el tratamiento de la superficie (calcinación y/o hidrofobizado con alquilsilanos) se marcan los centros reactivos de modo que ya no puede transcurrir ningún proceso fotoquímico. Sin embargo en la mayor parte de los casos se logra el enmascaramiento sólo parcialmente de modo que todavía quedan centros reactivos.

35 Además se conoce que TiO_2 microfino junto con filtros orgánicos de protección frente a la luz tales como metoxicinamato de octilo muestra efectos antagonistas. Esto limita la utilización de TiO_2 fuertemente.

40 Además, los micropigmentos habituales se agregan ya a menudo a las formulaciones del agente antisolar, por ejemplo de un aceite solar, de una leche solar, de una crema solar, de un gel solar, de una loción solar, de un aceite solar con pulverizador o de una emulsión solar con pulverizador, o tras la aplicación sobre la piel. Sin embargo la formación de partículas mayores disminuye su efecto como agente antisolar y conduce además a un blanqueamiento en la piel no deseado.

45 El documento US 5 665 466 se refiere a un procedimiento de tratamiento para pigmentos de dióxido de titanio y al uso de estos pigmentos en la producción de papel. Los pigmentos de dióxido de titanio se recubren en primer lugar con fosfato de aluminio y posteriormente con óxido de aluminio. Además puede aplicarse adicionalmente una capa de óxido de magnesio. El tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de desde 200 hasta 300 nm. El pigmento se utiliza como agente de mateado en la producción de papel. El recubrimiento del pigmento de dióxido de titanio tiene lugar para aumentar la retención física del pigmento sobre el papel. En la producción de papel se utiliza el pigmento junto con al menos una resina.

50 El documento EP-A-0 753 546 se refiere a pigmentos de dióxido de titanio con un recubrimiento de superficie de fosfato de aluminio. Los pigmentos se utilizan para la producción de laminados de papel y sirven para la resolución del problema de la coloración gris.

55 El documento EP-A-1 093 795 se refiere a formulaciones protectoras frente a la luz cosméticas y dermatológicas en forma de una macroemulsión O-W (aceite-agua) o una microemulsión O-W. Las microemulsiones contienen un componente filmógeno a base de copolímero de polivinilpirrolidona. Se mencionan los micropigmentos y se indica que las partículas de dióxido de titanio pueden presentar un recubrimiento de superficie hidrófobo.

60 Es objetivo de la presente invención proporcionar pigmentos inorgánicos que absorben luz, especialmente micropigmentos, que evitan los inconvenientes de los micropigmentos o pigmentos conocidos y especialmente muestran un efecto oxidante reducido.

65 El objetivo se soluciona según la invención mediante el uso de micropigmentos inorgánicos que absorben luz, a los que se aplican fosfatos de aluminio, en agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas.

ES 2 287 483 T3

A este respecto los micropigmentos pueden seleccionarse a partir de todos los micropigmentos inorgánicos que absorben luz adecuados. Preferiblemente se seleccionan de TiO_2 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , ZnO y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferible se utiliza dióxido de titanio (TiO_2) como micropigmento.

5 En los micropigmentos, el tamaño de partícula medio asciende preferiblemente a de 5 a 100 nm, especialmente preferible de 10 a 50 nm.

Los fosfatos de aluminio pueden seleccionarse a partir de todos los fosfatos de aluminio adecuados. A este respecto se distingue especialmente ortofosfato de aluminio (AlPO_4), metafosfato de aluminio ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), fosfato de monoaluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) así como polifosfatos de aluminio, que se producen a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y H_3PO_4 . Según la invención se aplica especialmente ortofosfato de aluminio, AlPO_4 , sobre los micropigmentos inorgánicos que absorben luz. Para una descripción adicional de los fosfatos de aluminio puede remitirse a Römpp, Chemielexikon, 9ª edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, palabra clave "Aluminiumphosphate".

15 En el caso de dióxido de titanio puede tratarse de cualquier dióxido de titanio adecuado, que especialmente está micronizado o es microfino. El dióxido de titanio puede encontrarse sin tratar o tratado previamente (recubierto mediante calcinación, adsorción química o física de sustancias orgánicas, etc.).

Se conocen tres modificaciones de dióxido de titanio, anatasa, broquita y rutilo. Según la invención pueden utilizarse todas las modificaciones, sin embargo se prefieren anatasa, rutilo y formas mixtas de los mismos.

Habitualmente se produce dióxido de titanio según el procedimiento con cloruro o con sulfato. Para una descripción de dióxidos de titanio adecuados puede remitirse a Römpp, Chemielexikon, 9ª edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, palabra clave "Titandioxid". Una descripción adicional de dióxidos de titanio adecuados se encuentra en los documentos US 3.981.737, US 4.375.989, US 5.165.995.

El dióxido de titanio puede encontrarse en forma hidrófoba. Esto significa que el dióxido de titanio puede ser repelente al agua superficialmente. Este tratamiento de superficie puede consistir en que los pigmentos se dotan según procedimientos en sí conocidos con una capa delgada hidrófoba. Por ejemplo, el dióxido de titanio puede hidrofobizarse superficialmente con compuestos orgánicos de silicio tales como alcoxisilanos. Los pigmentos de este tipo se describen por ejemplo en el documento DE-A-33 14 742. La modificación de superficie hidrófoba puede realizarse adicionalmente para realizar la modificación según la invención.

Según la invención se trata el dióxido de titanio preferiblemente con del 0,1 al 25% en peso, especialmente preferible del 0,5 al 15% en peso, especialmente del 1 al 10% en peso de fosfatos de aluminio, con respecto al dióxido de titanio tratado acabado.

Los procedimientos de tratamiento se conocen a partir del estado de la técnica y están descritos en los documentos mencionados anteriormente. La producción puede tener lugar mediante la precipitación de fosfatos de aluminio a partir de una dispersión acuosa de los pigmentos inorgánicos que absorben luz que contiene fosfatos de aluminio disueltos. Habitualmente se deposita la dispersión (por ejemplo TiO_2) sobre los pigmentos modificando el valor de pH. La deposición tiene lugar por ejemplo como óxidos hidratados.

Se encontró según la invención que el dióxido de titanio, sobre el que se aplican fosfatos de aluminio, muestra una fotoactividad significativamente reducida y con esto una estabilidad mejorada. Esto se muestra especialmente en estudios que se realizan con los procedimientos cromométricos de Tayca Corporation. En estos procedimientos se mezclan los micropigmentos de dióxido de titanio en razón en peso de 1:1 con butilenglicol durante tres minutos. Luego se expone la mezcla durante una hora a la luz del sol. A continuación se estudia la decoloración del butilenglicol con ayuda de un cromómetro Minolta Cr-200. Cuanto más alto sea el grado de decoloración y con esto la variación de extinción, tanto mayor es la fotoactividad de los pigmentos de dióxido de titanio.

Durante el estudio con luz UV se aplica por ejemplo la pasta de dióxido de titanio/butilenglicol sobre un soporte de vidrio, que su a vez se coloca sobre un cartón blanco. Luego se irradia desde arriba con luz UV. Para una descripción adicional del procedimiento cromométrico puede remitirse a una información de producto correspondiente de Tayca Co.

Sin querer restringirse a una teoría es posible que los fosfatos de aluminio actúen como espaciadores electrostáticos. A este respecto al aluminio le corresponde un efecto calcinador, mientras que al fosfato le corresponde un efecto dispersante.

Adicionalmente para el tratamiento con fosfatos de aluminio, los micropigmentos inorgánicos que absorben luz, especialmente pigmentos de dióxido de titanio están recubiertos con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos. A este respecto se utiliza cualquier polímero orgánico adecuado que actúe como espaciador estérico. De manera especialmente preferible se utilizan polivinilpirrolidona (PVP) y sus copolímeros. Los copolímeros correspondientes se describen por ejemplo en los documentos DE-A-199 23 672 y DE-A-199 50 089.

Siempre que se realice un recubrimiento con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos, la cantidad de polímeros orgánicos asciende preferiblemente a del 0,1 al 10% en peso, especialmente preferible del 0,5 al 3% en peso,

ES 2 287 483 T3

con respecto a los micropigmentos recubiertos. El experto conoce los procedimientos de recubrimiento adecuados. El recubrimiento puede realizarse por ejemplo mediante la agregación de los micropigmentos en una solución de PVP acuosa y secado posterior.

5 El polímero orgánico puede presentar un peso molecular adecuado cualquiera, siempre que se mantenga el efecto como espaciador estérico.

10 El micropigmento según la invención muestra una buena separación, lo que se demuestra en densidades aparentes bajas. En las aplicaciones, el micropigmento no se aglomera durante la aplicación sobre la piel o durante el secado por pulverización. Con esto se encuentran micropigmentos finamente divididos y no aglomerados también tras la aplicación sobre la piel por ejemplo en agentes protectores frente a la luz o en las emulsiones cosméticas. Precisamente los aglomerados afectan por el contrario al efecto de los micropigmentos como agentes protectores frente a la luz de manera perjudicial.

15 Los agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas que contienen los micropigmentos según la invención, presentan una buena sensación en la piel debido a los reducidos tamaños de partículas primarias. Especialmente no se produce sensación arenosa durante la aplicación sobre la piel.

20 Con esto, los micropigmentos inorgánicos que absorben luz según la invención pueden utilizarse de manera ventajosa en numerosos agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas. La invención también se refiere a agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas que contienen un micropigmento inorgánico que absorbe luz tal como se definió anteriormente. El contenido en micropigmentos en estos agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas asciende preferiblemente a del 1 al 40% en peso, especialmente preferible del 1 al 15% en peso, con respecto al agente protector frente a la luz total o la emulsión cosmética total.

25 A este respecto los agentes protectores frente a la luz pueden formularse por ejemplo como aceite, leche (emulsión), crema, gel, loción, aceite con pulverizador o emulsión con pulverizador solares. Los agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas pueden encontrarse por ejemplo en forma de una emulsión OW (aceite en agua), WO (agua en aceite), PO (poliol en aceite), POW (poliol en aceite en agua) u otra emulsión múltiple.

30 Los agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas pueden contener componentes adicionales tales como sustancias cosmética o farmacéuticamente eficaces, filtros protectores frente a la luz solubles en agua orgánicos, otros micropigmentos hidrófilos recubiertos, electrolitos, glicerina, polietilenglicol, propilenglicol, sulfato de bario, alcoholes, ceras, jabones metálicos tales como estearato de magnesio, vaselina u otras sustancias de contenido.

35 Por ejemplo pueden añadirse además perfumes, aromas o esencia de perfumes. Los aditivos adecuados se enumeran a continuación a modo de ejemplo.

40 Son adecuados los principios activos cosméticos que son especialmente sensibles a la hidrólisis u oxidación tales como por ejemplo polifenoles. Se nombran en este caso catequinas (tales como epicatequina, epicatequina-3-galato, epigallocatequina, epigallocatequina-3-galato), flavonoides (tales como luteolina, apigenina, rutina, quercitina, fisetina, kenferol, rametina), isoflavonas (tales como genisteína, daidzeína, gliciteína, prunetina), cumarinas (tales como dafnetina, umbeliferona), emodina, resveratrol, oregonina.

45 Son adecuadas las vitaminas tales como retinol, tocoferol, ácido ascórbico, riboflavina, piridoxina.

Son adecuados además los extractos totales de las plantas que contienen entre otros las moléculas o clases de moléculas arriba indicadas.

50 En el caso de principios activos se tratan según una forma de realización de la invención de filtros protectores frente a la luz. Estos pueden encontrarse como filtros protectores frente a la luz orgánicos a temperatura ambiente (25°C) en forma líquida o sólida. Los filtros protectores frente a la luz (filtros UV) adecuados son por ejemplo compuestos a base de benzofenona, cianoacrilato de difenilo o ácido p-aminobenzoico. Ejemplos concretos son (denominación según INCI o CTFA) benzofenona-3, benzofenona-4, benzofenona-2, benzofenona-6, benzofenona-9, benzofenona-1, benzofenona-11, etocrilenos, octodrileno, PEG-25 PABA, ácido fenilbencimidazolsulfónico, metoxi-
55 cinamato de etilhexilo, etilhexil dimetil PABA, 4-metilbenciliden-alcanfor, butilmetoxidibenzoilmetano, salicilato de etilhexilo, homosalato así como metilen-bis-benzotriazoliltetrametilbutilfenol (2,2'-metilen-bis-{6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol}, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y 2,4,6-trianilino-p-(carbo-
60 2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina.

Filtros protectores frente a la luz orgánicos adicionales son octiltriazonas, avobenzonas, metoxicinamatos de octilo, salicilatos de octilo, benzotriazoles y triazinas.

65 Según otra forma de realización de la invención se utilizan como principios activos principios activos anticasca, tales como se encuentran habitualmente en las formulaciones cosméticas o farmacéuticas. Un ejemplo para esto es piroctona olamina (1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-dimetilpentil)-2(1H)-piridona; preferiblemente en combinación con 2-aminoetanol (1:1)). El experto conoce otros agentes adecuados para el tratamiento de escamas epidérmicas.

ES 2 287 483 T3

La emulsión P/O descrita puede emulsionarse también en agua o una emulsión de agua en aceite. A este respecto da como resultado una emulsión de poliol-en-aceite-en-agua (emulsión P/O/W), que contiene al menos una emulsión descrita y además al menos una fase acuosa. Las emulsiones múltiples de este tipo pueden corresponder en su composición a las emulsiones descritas en el documento DE-A-43 41 113.

Durante la agregación de la emulsión P/O según la invención en agua o sistemas acuosos, la razón en peso de las fases individuales pueden variarse en amplios intervalos. Preferiblemente, en la emulsión P/O/W obtenida finalmente el porcentaje en peso de la emulsión P/O asciende a del 0,01 al 80% en peso, especialmente preferible del 0,1 al 70% en peso, especialmente del 1 al 30% en peso, con respecto a la emulsión P/O/W total.

Durante la agregación de la emulsión P/O según la invención en una emulsión O/W, el porcentaje de la emulsión P/O asciende preferiblemente a del 0,01 al 60% en peso, especialmente preferible del 0,1 al 40% en peso, especialmente del 1 al 30% en peso, con respecto a la emulsión P/O/W obtenida finalmente. En la emulsión O/W, que para esto se utiliza, el porcentaje de aceite asciende preferiblemente a del 1 al 80% en peso, especialmente preferible del 1 al 30% en peso, con respecto a la emulsión O/W utilizada. En lugar de una emulsión P/O puede también agregarse una emulsión W/O, lo que conduce a una emulsión W/O/W. Las fases individuales de las emulsiones pueden presentar aún sustancias de contenido habituales conocidas para las fases individuales. Por ejemplo, las fases individuales pueden contener principios activos adicionales farmacéuticos o cosméticos solubles en estas fases. La fase acuosa puede contener por ejemplo filtros protectores frente a la luz solubles orgánicos, micropigmento hidrófilo recubierto, electrolitos, alcoholes etc. Una única o todas las fases pueden contener además sólidos, que preferiblemente se seleccionan de pigmentos o micropigmentos, microesferas, gel de sílice y sustancias similares. La fase aceitosa puede contener por ejemplo minerales de las arcillas orgánicamente modificados, (micro)pigmentos hidrófobos recubiertos, filtros protectores frente a la luz solubles en aceite orgánicos, principios activos cosméticos solubles en aceite, ceras, jabones metálicos tales como estearato de magnesio, vaselina o mezclas de los mismos. Como (micro)pigmentos pueden mencionarse dióxido de titanio, óxido de zinc y sulfato de bario así como wollastonita, caolín, talco, Al_2O_3 , oxiclورو de bismuto, polietileno micronizado, mica, ultramar, colorantes de eosina, azocolorantes. Especialmente dióxido de titanio u óxido de zinc son usuales en la cosmética como filtros protectores frente a la luz y pueden aplicarse sobre la piel de manera especialmente lisa e uniforme por medio de emulsiones según la invención. Pueden utilizarse como soportes para los principios activos microesferas o gel de sílice, y pueden usarse ceras por ejemplo como base para agentes de pulido.

Para la producción de las emulsiones cosméticas según la invención se usan por regla general emulsionantes. Ejemplos de emulsionantes adecuados son ésteres de glicerina, ésteres de poliglicerina, ésteres de sorbitano, ésteres de sorbitol, alcoholes grasos, ésteres de propilenglicol, ésteres de alquilglucósidos, ésteres de azúcares, lecitina, copolímeros de silicona, lanolina y sus mezclas y derivados. Los ésteres de glicerina, ésteres de poliglicerina, alcoxilatos y alcoholes grasos así como isoalcoholes pueden derivarse por ejemplo de ácido graso de ricino, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido láurico y ácido decanoico. Además de los ésteres mencionados también pueden encontrarse succinatos, amidas o etanolamidas de los ácidos grasos. Como alcoxilatos de ácidos grasos se tienen en cuenta especialmente los etoxilatos, propoxilatos o etoxilatos/propoxilatos mezclados. Además pueden utilizarse emulsionantes que forman estructuras lamelares. Ejemplos de emulsionantes de este tipo son las sales biliares fisiológicas tales como colato de sodio, deshidrocolato de sodio, desoxicolato de sodio, glicocolato de sodio, taurocolato de sodio. Del mismo modo pueden usarse fosfolípidos vegetales y animales tales como lecitinas con sus formas hidratadas así como polipéptidos tales como gelatinas con sus formas modificadas.

Como sustancias tensioactivas sintéticas son adecuadas las sales de los ésteres del ácido sulfosuccínico, ésteres de polioxietilen-sorbitano, ésteres de sorbitano y éteres de sorbitano, éteres de alcohol graso de polioxietileno, ésteres del ácido polioxietileneesteárico así como los condensados de mezclas correspondientes de éteres de polioxietilen-metapolioxipropileno, glicéridos saturados etoxilados, poliglicéridos y glicéridos-ácidos grasos parciales. Ejemplos de tensioactivos adecuados son Biobase[®] ED y Ceralution.

Como fases acuosas pueden utilizarse agua, soluciones acuosas o mezclas de agua con líquidos miscibles en agua tales como glicerina o polietilenglicol. Además pueden estar contenidos en la fase acuosa electrolitos tales como cloruro de sodio. En el caso deseado además pueden utilizarse portadores de carga o sustancias que aumentan la viscosidad, tal como se describen en el documento EP-B-0605 497.

La fase acuosa además puede contener propilenglicol, etilenglicol y compuestos similares así como derivados de los mismos.

El experto conoce el uso de aditivos y excipientes habituales en las emulsiones.

La invención no sólo se refiere a la utilización de los micropigmentos inorgánicos que absorben luz descritos, sino también a micropigmentos inorgánicos que absorben luz correspondientes con tamaño de partícula medio de desde 5 hasta 100 nm, sobre los que se aplican fosfatos de aluminio. El recubrimiento según la invención de los micropigmentos presenta ventajas también en otros campos de aplicación, en los que se utilizan pigmentos mayores en vez de micropigmentos. Por ejemplo, en el caso de papel y plástico teñidos, que contienen pigmentos inorgánicos que absorben luz se produce igualmente el problema de descomposición con la influencia de la luz. También en estas aplicaciones, la utilización de los pigmentos inorgánicos que absorben luz recubiertos según la invención conlleva

ventajas. En el caso de estas aplicaciones es suficiente aplicar sobre los pigmentos fosfatos de aluminio. La aplicación de polímeros orgánicos como espaciadores estéricos no es a menudo necesaria, dado que ya se encuentran partículas de pigmento mayores.

5 La invención se refiere también a la combinación compuesta por los micropigmentos inorgánicos que absorbe luz con un tamaño de partícula medio de desde 5 hasta 100 nm, sobre los que se aplican AlPO_4 , y filtros protectores frente a la luz orgánicos especialmente metoxicinamatos de octilo. Especialmente la combinación de TiO_2 microfino con AlPO_4 fijado, muestra al contrario de las calidades de TiO_2 convencionales efectos sinérgicos. Los pigmentos inorgánicos y los filtros protectores frente a la luz orgánicos se utilizan preferiblemente en una razón en peso de desde 10 1:10 hasta 10:1.

El experto conoce aplicaciones adicionales para los pigmentos inorgánicos que absorben luz según la invención, especialmente micropigmentos.

15 La invención se aclara en más detalle mediante los ejemplos de a continuación.

Ejemplos

Etapas de procedimiento para la producción de dióxido de titanio modificado superficialmente con PO_4/PVP

20 Para la modificación superficial se utiliza dióxido de titanio, no dotado, puro, que tras la producción en primer lugar se calcinó, se molió y a continuación se filtró. Se suspende en agua la fracción del filtrado de micropigmentos y se mezcla con fosfato en medio ácido. Mediante el ajuste del valor de pH se realiza una precipitación con fosfato, a la que sigue un proceso de secado adicional. Se mezcla ahora el producto intermedio fosfatado en una etapa de 25 procedimiento adicional con agitación con una solución acuosa de polivinilpirrolidona. Se seca el residuo del filtro de esta suspensión y se filtra de nuevo.

En primer lugar se estudió la fotoestabilidad de los micropigmentos según la invención frente a los macro y micropigmentos conocidos. Para esto se aplicó el procedimiento cromométrico descrito anteriormente de Tayca Corporation.

Ejemplo 1

35 Se utilizó como micropigmento según la invención un micropigmento de dióxido de titanio con un tamaño de partícula primaria en el intervalo de desde 16 hasta 24 nm. Los pigmentos de dióxido de titanio estaban recubiertos con AlPO_4 . El contenido en AlPO_4 ascendió a aproximadamente el 7% en peso, determinado como Al_2O_3 y del 1 al 1,5% en peso determinado como P_2O_5 . Las partículas estaban recubiertas también con PVP con el 2,0% en peso, con respecto a TiO_2 .

40 Para fines comparativos se utilizaron distintos pigmentos de dióxido de titanio habituales en el comercio.

Se mezclaron los pigmentos en la razón en masa 1:2 con butilenglicol durante tres minutos. Se expuso la pasta obtenida a una fuente de luz UV durante una hora. La separación entre la muestra y la fuente de luz UV ascendió a 30 cm.

45 Antes y después de la irradiación se determinó la extinción con una cromómetro Minolta CR-300. Luego se determinó el grado de decoloración, indicando un valor numérico grande una fuerte decoloración. La decoloración es una medida directa para la fotoactividad de las partículas de dióxido de titanio. Las partículas de dióxido de titanio fotoestables conducen a una decoloración reducida en la pasta de dióxido de titanio y butilenglicol.

50 Los resultados se resumen en la tabla de a continuación.

| Tipo de pigmento | Fabricante | Grado de decoloración |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|
| Según la invención | Kemira | 2,90 |
| UV-Titan M262 | Kemira | 8,26 |
| UV-Titan M212 | Kemira | 9,05 |
| Cardre $\text{TiO}_2\text{-Si}_2$ | Cardre | 14,11 |
| Cardre $\text{TiO}_2\text{-AS}$ | Cardre | 15,27 |
| Eusolex T 2000 | Sachtleben | 28,90 |
| 65 Tayca MT100T | Tayca Corp. | 48,77 |

ES 2 287 483 T3

Ejemplo 2

Se dispersaron en benzoato de alquilo distintos micropigmentos de dióxido de titanio y micropigmentos y macropigmentos conocidos a partir del estado de la técnica. Como micropigmento según la invención se utilizó el micropigmento descrito en el ejemplo 1. Se dispersó en benzoato de alquilo al 10% en peso de dióxido de titanio en cada caso, que contenía un % en peso de palmitato de ascorbilo. Los porcentajes en peso se refieren a la composición acabada. Como referencia se utilizó una mezcla de dióxido de titanio al 10%, dispersada en benzoato de alquilo. Se mezcló en cada caso durante un minuto.

Se realizó la medición con el cromómetro Minolta CR-300 y la irradiación tal como se describieron en el ejemplo 1. Los resultados se resumen en la tabla de a continuación:

| Calidad del pigmento | Productor | Grado de decoloración |
|----------------------|------------|-----------------------|
| Según la invención | Kemira | 0,71 |
| UV-Titan M262 | Kemira | 1,10 |
| UV-Titan M212 | Keinira | 1,28 |
| Cardre TiO2-AS | Cardre | 4,00 |
| Eusolx T 2000 | Sachtleben | 4,78 |
| Tayca MT100T | Tayca Cop. | 20,40 |

Ejemplo 3

Se estudiaron los micropigmentos según la invención con distintas cantidades de AlPO_4 en cuanto a su fotoestabilidad y se determinó su grado de decoloración con el tiempo con el cromómetro. Se utilizaron los siguientes pigmentos.

| Tiempo [h]: | 0,0166 | 1 | 18 | 120 |
|---|--------|------|------|------|
| SAMPLE 7/1 | 0,71 | 1,65 | 1,91 | 3,09 |
| SAMPLE 7/2 | 0,95 | 1,88 | 2,8 | 3,31 |
| SAMPLE 7/6 | 2,91 | 5,63 | 7,53 | 8,07 |
| SAMPLE 7/7 | 1,50 | 2,45 | 4,06 | 5,4 |
| Sample 7/1 contenía el 1,2% de P205, sample 7/2 el 2,4% de P205. Ambas muestras contenían el 2% de PVP. | | | | |

Ejemplo 4

En el siguiente ejemplo se representa el efecto sinérgico de TiO_2 microfino, sobre el que se fijó AlPO_4 en combinación con PVP (SPF = factor de protección solar "Sun Protection Factor").

| | | | | |
|--|---------------------|-----------|--|-------------|
| | SPF in vivo: | | 20,2 ± 2,9 | 11,2 ± 1,2 |
| | Razón SPF/filtro UV | | 1,5 | 0,83 |
| | | | OW-1-3/0 | OW-2-3/0 |
| | Nombre comercial | Proveedor | CTFA/INCI | [% en peso] |
| | Fase A | | | [% en peso] |
| | Ceralution H | Sasol | Alcohol behenílico, estearatos de glicerilo, estearato de glicerilo/citrato, dicocoiletildiamina PEG 15 sulfato de sodio | 5,00 |
| | | | | 5,00 |

ES 2 287 483 T3

| | | | | | |
|----|------------------|---------------------|---|---------------|---------------|
| | Cosmacol ECI | Sasol | Citrato de trialquilo | 2,00 | 2,00 |
| | | Augusta | C12-13 | | |
| 5 | | S.p.A. | | | |
| | Cetiol B | Cognis | Adipato de dibutilo | 3,00 | 3,00 |
| | Neo Heliopan | H&R | Metoxicinamato de | 7,50 | 7,50 |
| | AV | | etilhexilo | | |
| 10 | IPP | Cognis | Palmitato de | 4,00 | 4,00 |
| | | | isopropilo | | |
| | Vitamin E Acetat | Roche | Acetato de tocoferilo | 0,50 | 0,50 |
| 15 | Sample 7/1 | Kemira | | 6,00 | 0,00 |
| | UV-Titan M262 | Kemira | Dióxido de titanio, alumina, dimeticona | 0,00 | 6,00 |
| | Fase B | | | | |
| 20 | Agua | | Agua | 62,70 | 62,70 |
| | desmineralizada | | | | |
| | Ceralution F | Sasol | Lauroil lactilato de | 1,00 | 1,00 |
| 25 | | | sodio, dicocoiletilendiamina PEG-15 sulfato de sodio | | |
| 30 | Pricerine 9091 | Uniquema | Glicerina | 4,00 | 4,00 |
| | Hydrolite-5 | Cosnaderm | Pentilenglicol | 3,00 | 3,00 |
| | Keltrol | Kelco | Goma xantana | 0,30 | 0,30 |
| 35 | Panthenol | Hoffmann LaRoche | Pantenol | 1,00 | 1,00 |
| | Total: | | | 100,00 | 100,00 |

40 *Producción*

Para la producción de formulaciones antisolares se calentaron por separado las fases A y B hasta de 60 a 70°C. Luego se añadió la fase A a la B y se homogeneizó durante dos horas. Luego se enfrió hasta 40°C y se homogeneizó durante otros dos minutos.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de micropigmentos inorgánicos que absorben luz sobre los que se aplican fosfatos de aluminio, en agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas
- con la excepción de óxido metálico revestido con fosfatos con una longitud media de las partículas primarias en el intervalo de desde 50 hasta 90 nm y una anchura media de las partículas primarias en el intervalo de desde 5 hasta 20 nm.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el micropigmento inorgánico que absorbe luz además está recubierto con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos.
- 15 3. Uso de micropigmentos inorgánicos que absorben luz, sobre los que se aplican fosfatos de aluminio y el micropigmento inorgánico que absorbe luz además está recubierto con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos, en agentes protectores frente a la luz o emulsiones cosméticas.
- 20 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el micropigmento inorgánico que absorbe luz se selecciona de TiO₂, Ce₂O₃, ZrO₂, ZnO y mezclas de los mismos.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el tamaño de partícula medio en el micropigmento inorgánico que absorbe luz asciende a de 5 a 100 nm.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el agente protector frente a la luz o las emulsiones cosméticas se encuentran en forma de una emulsión OW, WO, PO, POW u otras emulsiones múltiples.
7. Agente protector frente a la luz o emulsión cosmética, que contiene un micropigmento inorgánico que absorbe luz, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5, y dado el caso filtros protectores frente a la luz orgánicos.
- 30 8. Agente protector frente a la luz o emulsión cosmética según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se encuentra en forma de una emulsión OW, WO, PO, POW u otra emulsión múltiple.
- 35 9. Micropigmento inorgánico que absorbe luz, sobre el que se aplican fosfatos de aluminio, a excepción de óxido metálico revestido con fosfatos con una longitud media de las partículas primarias en el intervalo de desde 50 hasta 90 nm y una anchura media de las partículas primarias en el intervalo de desde 5 hasta 20 nm, **caracterizado** porque el tamaño de partícula medio en el micropigmento inorgánico que absorbe luz asciende a de 5 a 100 nm.
- 40 10. Micropigmento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque además está recubierto con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos.
- 45 11. Micropigmento inorgánico que absorbe luz según la reivindicación 9, sobre el que se aplican fosfatos de aluminio y que además está recubierto con polímeros orgánicos como espaciadores estéricos, **caracterizado** porque el tamaño de partícula medio en el micropigmento inorgánico que absorbe luz asciende a de 5 a 100 nm.
- 50 12. Micropigmento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** porque el tamaño de partícula medio asciende a de 10 a 50 nm.
- 55 13. Procedimiento para la producción de micropigmentos inorgánicos que absorben luz según una de las reivindicaciones 9 a 12 mediante la precipitación de fosfatos de aluminio a partir de una dispersión acuosa de los micropigmentos inorgánicos que absorben luz que contiene fosfatos de aluminio disueltos.
- 60
- 65