



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 304 985**

⑯ Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C09K 11/69 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **00977761 .6**

⑯ Fecha de presentación : **01.12.2000**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1233930**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **28.08.2002**

⑯ Título: **Una partícula que comprende una red hospedadora y un huésped, su preparación y uso en composiciones de identificación de luz ultravioleta.**

⑯ Prioridad: **01.12.1999 GB 9928438**

⑯ Titular/es: **ISIS INNOVATION LIMITED
Ewert House, Ewert Place
Summertown, Oxford OX2 7SG, GB**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

⑯ Inventor/es: **Knowland, John, Sebastian;
Dobson, Peter, James y
Wakefield, Gareth**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑯ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 304 985 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

Una partícula que comprende una red hospedadora y un huésped, su preparación y uso en composiciones de identificación de luz ultravioleta.

5 La presente invención se refiere composiciones de identificación UV, a métodos para su preparación y a su uso. La invención se refiere en particular, por ejemplo, a composiciones que comprenden óxidos particulados, a su preparación y su uso, por ejemplo, en forma de pinturas, plásticos, recubrimientos, pigmentos, colorantes y composiciones para aplicación tópica en particular por ejemplo bronceadores.

10 Los efectos asociados con la exposición a la luz del sol se conocen bien. Por ejemplo, las superficies pintadas pueden decolorarse y la exposición de la piel a la luz UVA y UVB puede dar como resultado, por ejemplo, quemaduras solares, envejecimiento prematuro y cáncer de piel.

15 Los bronceadores comerciales generalmente contienen componentes que son capaces de reflejar y/o absorber la luz UV. Estos componentes incluyen, por ejemplo óxidos inorgánicos tales como óxido de cinc y dióxido de titanio.

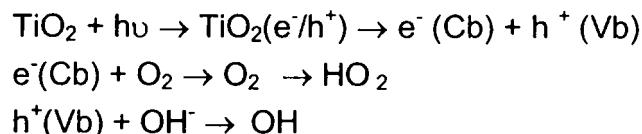
20 El dióxido de titanio en bronceadores generalmente se formula en forma de partículas "micronizadas" o "ultrafinas" (20-50 nm) (denominadas también micro-reflectores) porque dispersan la luz de acuerdo con la ley de Rayleigh, con lo que la intensidad de la luz dispersada es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. En consecuencia, dispersan luz UVB (con una longitud de onda de 290 a 320 nm) y luz UVA (con una longitud de onda de 320 a 400 nm) más que la longitud de onda visible más larga evitando las quemaduras solares mientras que permanecen invisibles sobre la piel.

25 Sin embargo, el dióxido de titanio absorbe también luz UV eficazmente catalizando la formación de superóxido y radicales hidroxilo que pueden iniciar oxidaciones. Las formas cristalinas de TiO_2 , anatasa y rutilo son semiconductores con energías de hueco de banda de aproximadamente 3,23 y 3,06 eV respectivamente, correspondientes a la luz de aproximadamente 385 nm y 400 nm (1 eV corresponde a 8066 cm^{-1}).

30 Un fotón incidente se absorbe mediante dióxido de titanio si su energía es mayor que el hueco de la banda semiconductor E_g mostrado en la Figura 1. Como resultado, un electrón de la banda de valencia (V_b) se promueve hacia la banda de conducción (C_b) (transición [1]). Si la energía del fotón incidente es menor que E_g no se absorberá puesto que requerirá que el electrón se promueva dentro del hueco de banda y este estado de energía está prohibido. Una vez promovido, el electrón se relaja al fondo de la banda de conducción (transición [2]) emitiéndose el exceso de energía en forma de calor a la red cristalina.

35 Cuando el electrón se promueve deja detrás un agujero que actúa como partícula positiva en la banda de valencia. Ambos electrón y orificio son libres entonces de emigrar alrededor de la partícula de dióxido de titanio. El electrón y el orificio pueden recombinarse emitiendo un fotón de energía igual a la energía del hueco de banda. Sin embargo, el tiempo de vida del par electrón/agujero es bastante largo debido a la naturaleza específica de la estructura de banda electrónica. Esto, por lo tanto, es un tiempo suficiente (aproximadamente 10^{-11} s) para que el electrón y el agujero emigren a la superficie y reaccionen con las especies absorbidas.

40 En entornos acuosos los electrones reaccionan con oxígeno y los agujeros con iones hidroxilo o agua, formando radicales y peróxido e hidroxilo:



45 Esto se ha estudiado extensivamente en relación con la oxidación total de contaminantes medioambientales, especialmente con anatasa, la forma más activa [A. Sclafani *et al.*, J. Phys. Chem., (1996), 100, 13655-13661].

50 Se ha propuesto que dichas fotooxidaciones puedan explicar la capacidad del dióxido de titanio iluminado para atacar moléculas biológicas. Las partículas de dióxido de titanio de los bronceadores a menudo están recubiertas con compuestos tales como alúmina, sílice y zirconia que forman óxidos hidratados que pueden capturar los radicales hidroxilo y, de esta manera, predecir las reacciones superficiales. Sin embargo, algunas preparaciones $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ presentan actividad potenciada [C. Anderson *et al.*, J. Phys. Chem., (1997), 101, 2611-2616].

55 Como el dióxido de titanio puede entrar en las células humanas, la capacidad del dióxido de titanio iluminado para provocar lesiones en el ADN se ha convertido recientemente en una materia de investigación. Se ha demostrado que el dióxido de titanio en forma de partículas según se extrae de los bronceadores y el óxido de cinc puro, cuando se exponen a iluminación mediante un simulador solar, dan lugar a lesión del ADN tanto *in vitro* como en células humanas [R. Dunford *et al.* FEBS Lett., (1997), 418, 87-90].

En nuestra Solicitud N° PCT/WO99/60994 se describen y reivindican partículas que comprenden una red hospedadora que incorpora un segundo componente para proporcionar sitios de captura luminiscente y/o sitios de destrucción. La red hospedadora típicamente es TiO_2 y el segundo componente es preferiblemente manganeso aunque se mencionan también otros metales, en concreto níquel, hierro, cromo, cobre, estaño, aluminio, plomo, plata, zirconio, cinc, cobalto y galio.

De acuerdo con la presente invención se ha descubierto que el vanadio es eficaz. Puede incorporarse en solitario o en combinación con dos o tres más de galio, niobio, por ejemplo Nb^{5+} , vanadio por ejemplo V^{5+} o V^{3+} , antimonio por ejemplo Sb^{3+} , tantalio, por ejemplo Ta^{5+} , estroncio, calcio, magnesio, bario, molibdeno, por ejemplo Mo^{3+} , Mo^{5+} o Mo^{6+} , iones de silicio, Sn^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} y Co^{2+} . En consecuencia, la presente invención proporciona una composición de selección UV que comprende una red hospedadora de óxido de cinc o dióxido de titanio que incorpora un componente para proporcionar sitios de captura luminiscente y/o sitios de destrucción, siendo dicho segundo componente vanadio, teniendo dichas partículas un tamaño de partícula primario de 1 a 100 nm y un soporte. Las partículas preferidas de acuerdo con la presente invención comprenden una red hospedadora de dióxido de titanio dopada con iones vanadio en el estado 5+.

Se cree que la presencia de iones vanadio puede hacer a la red hospedadora más de tipo p. Cuando una partícula de tipo p absorbe electrones generando luz y agujeros se cree que cualquier exceso de electrones se recombina dentro de la partícula y, de esta manera, se evita que salgan de la partícula e induzcan reacciones que pueden dar como resultado una lesión del ADN.

Se cree también que con dichas partículas la producción de radicales hidroxilo se reduce sustancialmente. De esta manera, la producción de radicales hidroxilo puede evitarse sustancialmente. La minimización de migración a la superficie de las partículas de los electrones y/o los agujeros cargados positivamente puede ensayarse por ejemplo buscando una reducción en el número de roturas de hebra infringidas al ADN por luz en presencia de las partículas de acuerdo con la presente invención comparado con el número de hebras rotas observadas en el ADN con tratamiento con partículas usadas en composiciones de bronceador convencionales y luz o luz sola.

El tamaño de partícula primario medio de las partículas es de 1 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 50 nm y más preferible de 20 a 50 nm. Por ejemplo, en bronceadores el tamaño de partícula se elige preferiblemente para evitar la coloración del producto final. Para este fin, las partículas de aproximadamente 50 nm o menos pueden preferirse especialmente, por ejemplo partículas de 3 a 20 nm preferiblemente de 3 a 10 nm más preferiblemente de 3 a 5 nm.

Cuando las partículas son sustancialmente esféricas, entonces se considerará que el tamaño de partícula está representado por el diámetro. Sin embargo, la invención incluye también partículas que no son esféricas y en dichos casos el tamaño de partícula se refiere a la dimensión más larga.

La cantidad óptima del segundo componente en la red hospedadora puede determinarse mediante experimentación rutinaria. Se entenderá que la cantidad del segundo componente puede depender el uso de las partículas. Por ejemplo, cuando las partículas se usan en composiciones de selección UV para aplicación tópica puede ser deseable que la cantidad del segundo componente en la red hospedadora sea menor que la de las partículas no coloreadas. Generalmente, pueden usarse cantidades tan bajas como el 0,1% o menor, por ejemplo el 0,05% o tal altas como el 1% o mayor, por ejemplo del 5% o el 10%.

Los iones dopantes pueden incorporarse a la red hospedadora mediante una técnica de cocción, típicamente a una temperatura de al menos 300°C, generalmente al menos 400°C y normalmente al menos 600°C, por ejemplo 600°C a 1000°C, especialmente 650°C a 750°C, por ejemplo aproximadamente 700°C. De esta manera, por ejemplo, estas partículas pueden obtenerse de una manera conocida combinando partículas de una red hospedadora con vanadio en forma de una sal tal como un cloruro o un anión que contiene oxígeno tal como perclorato o un nitrato, en solución o suspensión, típicamente en solución en agua y después cociéndolas. Debe permitirse un tiempo suficiente para que se complete la incorporación. Típicamente, se requiere al menos una hora, por ejemplo aproximadamente 3 horas. Aumentar el tiempo generalmente tiene poco efecto adicional.

Otras rutas que pueden usarse para preparar los materiales dopados incluyen un proceso de precipitación del tipo descrito en J. Mat. Sci (1997) 36, 6001-6008. En este proceso se mezclan soluciones de la sal dopante y de un alcóxido del metal hospedador. La solución mixta se calienta entonces para convertir el alcóxido en el óxido. El calentamiento se continúa hasta que se obtiene un precipitado del material dopado. Se entenderá que las temperaturas precisas de calentamiento dependerán de la naturaleza del alcóxido. Adicionalmente, en el caso de un alcóxido de titanio, por ejemplo isopropóxido de titanio, la temperatura dictará si el dióxido de titanio resultante está en forma anatasa o rutilo. Generalmente, se usa una mayor temperatura para obtener la forma anatasa.

Se cree que los iones de vanadio dopantes dentro del núcleo absorbente actúan como sitios localizados y de esta manera pueden existir dentro del hueco de banda. Las transiciones [1] y [2] pueden ocurrir como se muestra en la Figura 1. Sin embargo, el electrón y el agujero pueden entonces relajarse en los sitios de exceso de V^{5+} . De esta manera, los electrones y agujeros pueden quedar atrapados de manera que no pueden migrar a la superficie de las partículas y reaccionar con las especies absorbidas. Los electrones y agujeros pueden recombinarse entonces en los sitios V^{5+} acompañados por la liberación de un fotón con una energía equivalente a la diferencia en los niveles de energía.

ES 2 304 985 T3

Cuando el hospedador es dióxido de titanio y se ha encontrado que la presencia del segundo componente potencia la conversión de anatasa a rutilo durante la cocción; parece que sorprendentemente el ión dopante tiene el efecto de catalizar la conversión. Se cree que el ión dopante debe estar presente en la red para conseguir este resultado. De esta manera, durante el calentamiento a al menos dichos 530°C o 540°C, por ejemplo 600°C, al menos el 90% y 5 generalmente al menos el 95%, por ejemplo del 96 al 98% de la anatasa se ha convertido a la forma rutilo. Se sabe que la forma rutilo de titanio es más foto-estable que la forma anatasa. El calentamiento de anatasa no dopada a la misma temperatura da como resultado una conversión menos significativa a rutilo. La anatasa empieza a convertirse a rutilo a aproximadamente 530°C a 540°C; aunque la extensión de la conversión aumenta según se eleva la temperatura, permanece solo parcial.

10 Las partículas de la presente invención pueden tener un recubrimiento inorgánico u orgánico. Por ejemplo, las partículas pueden recubrirse con óxidos de elementos tales como aluminio, zirconio o silicio. Las partículas de óxido metálico pueden recubrirse también con uno o más materiales orgánicos tales como polioles, aminas, alcanolaminas, 15 compuestos de silicio orgánicos poliméricos, por ejemplo $RSi[\{OSi(Me)_2\}xOR^1]_3$ donde R es alquilo C_1-C_{10} , R^1 es metilo o etilo y x es un entero de 4 a 12, polímeros hidrófilos tales como poliacrilamida, ácido poliacrílico, carboximetil celulosa y goma de xantano o tensioactivos tales como por ejemplo TOPO.

20 Las composiciones de la invención pueden usarse en un amplio intervalo de aplicaciones donde se desee la selección UV incluyendo pinturas, plásticos, recubrimientos y colorantes aunque particularmente se prefiere para aplicación tópica. Las composiciones para aplicación tópica pueden ser, por ejemplo, composiciones cosméticas incluyendo 25 pintalabios, composiciones anti-envejecimiento para la piel en forma de, por ejemplo, cremas, composiciones de aclaramiento de la piel en forma de, por ejemplo, polvos faciales y cremas, composiciones de protección del cabello y preferiblemente bronceadores. Las composiciones de la presente invención pueden emplearse en cualquier formulación convencional que proporcione protección de la luz UV.

25 En efecto, las composiciones de la presente invención pueden usarse para apantallar o proteger un sustrato de la luz UV por ejemplo en bronceadores y/o apantallar o proteger un componente sensible a UV en la composición tal como metoxicinamato de octilo, butil metoxidibenzoilmethano o cualquiera de los siguientes compuestos:

- 30 (a) ácidos para-aminobenzoicos, ésteres y derivados de los mismos, por ejemplo para-dimetilaminobenzoato de 2-ethylhexilo;
- 35 (b) ésteres de metoxicinamato tales como para-metoxicinamato de 2-ethylhexilo, para-metoxicinamato de 2-etoxietilo o α,β -di-(para-metoxicinamoil)- α' -(2-ethylhexanoil)-glicerina;
- (c) benzofenonas tales como oxibenzona;
- (d) dibenzoilmethanos tales como 4-*terc*-butil-4' metoxidibenzoilmethano;
- 40 (e) ácido 2-fenilbeazimidazol-5 sulfónico y sus sales;
- (f) alquil- β,β -difenilacrilatos por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilatos de alquilo tales como octocrileno;
- 45 (g) triazinas tales como 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2-ethyl-hexil-1-oxi)-1,3,5 triazina;
- (h) derivados de alcanfor tales como metilbenciliden alcanfor;
- (i) agentes bronceadores con pigmentos orgánicos tales como metilen bis-benzotriazol tetrametil butilfenol;
- 50 (j) agentes bronceadores basados en silicona tales como malonato de dimeticodietil benzal.

55 En composiciones para aplicación tópica, los óxidos metálicos están preferiblemente a una concentración de aproximadamente el 0,5 al 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 3 al 8% en peso y más preferiblemente de aproximadamente el 5 al 7% en peso. Dichas composiciones pueden comprender una o más de las composiciones de la presente invención.

60 Las composiciones para aplicación tópica pueden estar en forma de lociones, por ejemplo, lociones espesadas, geles, dispersiones vesiculares, cremas, leches, polvos, barras sólidas y pueden envasarse opcionalmente en forma de aerosoles y proporcionarse en forma de espumas o pulverizadores.

65 Las composiciones pueden contener, por ejemplo, sustancias grasas, disolventes orgánicos, siliconas, espesantes, demulcentes, otros agentes bronceadores UVA, UVB o de banda ancha, agentes anti-espumantes, agentes humectantes, perfumes, conservantes, agentes superficialmente activos, cargas secuestrantes, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros o mezclas de los mismos, propulsores, agentes alcalinizantes o acidificantes, colorantes y pigmentos de óxido metálico con un tamaño de partícula de 10 nm a 20000 nm tales como óxidos de hierro.

Los disolventes orgánicos pueden seleccionarse entre alcoholes inferiores y polioles tales como etanol, isopropanol, propilen glicol, glicerina y sorbitol.

ES 2 304 985 T3

Las sustancias grasas pueden estar compuestas por un aceite o una cera o una mezcla de los mismos, aceites grasos, ésteres de ácido graso, alcoholes grasos, vaselina, parafina, lanolina, lanolina hidrogenada o lanolina acetilada.

Los aceites pueden seleccionarse entre aceites animales, vegetales o sintéticos y especialmente aceite de palma hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de vaselina, aceite de parafina, aceite de parafina, aceite de silicona e isoparafina.

Las ceras pueden seleccionarse entre ceras animales, fósiles, vegetales, minerales o sintéticas. Dichas ceras incluyen, cera de abejas, carnauba, candelilla, caña de azúcar y ceras de Japón, ozoqueritas, cera montana, ceras microcristalinas, parafinas o ceras de silicona y resinas.

Los ésteres de ácido graso son, por ejemplo, miristato de isopropilo, adipato de isopropilo, palmitato de octilo, benzoatos de alcohol graso C₁₂-C₁₅ ("FINSOLV TN" de FINETEX), alcohol mirístico oxipropilenado que contiene 3 moles de óxido de propileno ("WITCONOL APM" de WITCO), triglicéridos de ácidos cáprico y caprílico ("MIGL VOL 812" de HULS).

Las composiciones pueden contener también espesantes que pueden seleccionarse entre polímeros de ácido acrílico reticulados y no reticulados y particularmente ácidos poliacrílicos que están reticulados usando un agente polifuncional tal como productos comercializados con el nombre "CARBOPOL" de la compañía GOODRICH, derivados de celulosa tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, sales sódicas de carboximetil celulosa o mezclas de alcohol cetilestearílico y alcohol cetilestearílico oxietilenado que contiene 33 moles de óxido de etileno.

Cuando las composiciones de la presente invención son bronceadores pueden estar en forma de suspensiones o 25 dispersiones en disolventes de sustancias grasas o como emulsiones tales como cremas o leches en forma de pomadas, geles, barras sólidas o espumas de aerosol. Las emulsiones pueden contener adicionalmente agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. Pueden proporcionarse en forma de dispersiones vesiculares de lípidos, anfífilos iónicos o no iónicos preparados de acuerdo con procesos conocidos.

Particularmente cuando las partículas son de dióxido de titanio, son útiles como pigmentos en pinturas. Se sabe que 30 las pinturas y barnices experimentan degradación significativa en presencia de luz solar y/o luz UV. Los antioxidantes actualmente usados para contrarrestar esto no son totalmente eficaces. El uso de partículas de dióxido de titanio inactivadas de la presente invención reduce significativamente la degradación de pinturas y barnices y además contribuye a la reducción del "amarilleo" de las formulaciones blancas que ocurre incluso en la oscuridad pero que se cree que 35 está iniciado por radicales libres. Las formulaciones de pintura generalmente comprenden pigmentos, aglutinantes o resinas, disolventes y aditivos. La elección de un aglutinante o resina tiene un efecto significativo sobre las propiedades del rendimiento de la pintura. Las propiedades preferidas del aglutinante incluyen la capacidad de curado en diversas condiciones, una buena adhesión a diversos sustratos, resistencia abrasiva, flexibilidad y resistencia al agua. Los aglutinantes típicos incluyen emulsiones de látex, alquillos, aceite de semilla de lino, epoxi modificado con aceite y resinas 40 de poliuretano y alquido reducible con agua y sistemas de aceite. Generalmente, la concentración en volumen del pigmento, es decir, el volumen total del pigmento dividido por el volumen total de pigmento y aglutinante, expresado en forma de porcentaje es del 15 al 75. El disolvente normalmente se selecciona por su compatibilidad con el aglutinante y porque tiene la velocidad de evaporación deseada y el perfil de toxicidad. Los disolventes típicos incluyen alcoholes minerales, disolventes de glicol y otros disolventes orgánicos. Los aditivos normalmente se incluyen para satisfacer 45 las funciones que no se cubren con los otros componentes y para ayudar al aglutinante y los pigmentos a cumplir sus funciones particulares. Los aditivos típicos incluyen espesantes, secadores, dispersantes de pigmentos, tensioactivos, desespumantes y biocidas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra la absorción de un fotón de luz UV por dióxido de titanio como se encuentra en bronceadores convencionales.

La Figura 2 muestra el efecto sobre el ADN de TiO₂ en forma de rutilo, no dopado o dopado con diversas cantidades de V⁵⁺ obtenido por un proceso de precipitación. Los resultados se obtuvieron por iluminación del ADN *in vitro* como se describe en el documento WO 99/60994.

La Figura 3 muestra el efecto sobre el ADN de TiO₂ dopado con V⁵⁺ obtenido por el proceso de cocción.

La Figura 4 muestra el efecto sobre el ADN de TiO₂ dopado con diferentes dopantes incluyendo el vanadio de la invención.

Los Ejemplos que siguen ilustran adicionalmente la presente invención con referencia a las Figuras.

ES 2 304 985 T3

Ejemplo 1

Preparación de dióxido de titanio dopado con vanadio por cocción

5 Dióxido de titanio (25 g) y vanadato de amonio (0,8 g) se mezclaron en agua desionizada (10 ml). La mezcla resultante se ultrasonicó durante 10 minutos y después se hirvió hasta secar. El material producido se calcinó a 700°C durante 3 horas para dar dióxido de titanio dopado con un 1% de vanadio. Las partículas de dióxido de titanio con diferentes niveles de dopante se prepararon de una manera análoga variando la cantidad de vanadato de amonio.

10 Ejemplo 2

Preparación de dióxido de titanio en forma de rutilo dopado por precipitación

15 Se mezcló agua (720 ml; 40 moles) con ácido clorhídrico concentrado (43 ml; 0,5 moles) y se mantuvo por debajo de 25°C. Se añadió isopropanol (50 ml; 0,65 moles) manteniendo la temperatura por debajo de 25°C.

20 Para un 1% de dopaje, se añadieron 0,0005 moles de dopante a la mezcla y se agitaron hasta que se disolvió totalmente. De esta manera, para metavanadato de amonio (PM = 116,98) se añadieron 0,05849 g.

25 Se añadió isopropóxido de titanio (15 ml; 0,05 moles) gota a gota con agitación vigorosa con un agitador magnético hasta que se produjo una solución translúcida. La solución se puso en un baño de agua a temperatura ambiente y se calentó lentamente a 50°C y se mantuvo a esa temperatura. Después de 1 a 4 horas, la solución empezó a enturbiarse y comenzó la precipitación.

30 La temperatura se mantuvo a 50°C hasta que el precipitado se hubo sedimentado y la solución se hubo aclarado (aproximadamente 3-4 horas). El material se retiró del calor y se dejó que sedimentara durante 12 horas.

35 Se retiró tanta cantidad del sobrenadante como sea posible por pipeteado y el precipitado se recogió por centrifugación repetida. El precipitado se lavó dos veces con una mezcla de agua (44,3 ml), ácido clorhídrico (2,6 ml) e isopropanol (3,1 ml). Se retuvieron 15 ml de fluido del segundo lavado y el precipitado húmedo se volvió a suspender y se secó por congelación.

Ejemplo 3

Preparación de dióxido de titanio en forma de anatasa dopado por precipitación

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto por la etapa de calentamiento. Para obtener la forma anatasa, la solución se calentó rápidamente (5°/min) hasta 90° y se mantuvo a esa temperatura hasta que se completó la precipitación (aproximadamente 3 horas y ½).

45 Las Figuras 2, 3 y 4 muestran los efectos obtenidos sobre el ADN usando estos materiales dopados comparados con materiales no dopados. P25 es una calidad comercial de TiO₂.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 304 985 T3

Ejemplo 4

Preparación de una composición de bronceador de aceite en agua

5 Se usaron los siguientes ingredientes:

	Fase A	% pp
10	Esteárate de Glicerilo y Esteárate de PEG 100	5
	Esteárate de Sorbitán	0,5
15	Polisorbato 60	0,9
	Alcohol Cetílico	1
	Parafina Líquida	8
20	Aceite de Girasol	5
	Dimeticona	2
	Fase B	
25	Dióxido de Titanio	5
	Óxido de cinc	2
	Goma de Xantano	0,1
30	Agua	Hasta 100

35 La Fase A se calentó a 70°C. Para preparar la Fase B, la goma de xantano se dispersó en agua y la dispersión resultante se calentó a 70°C. Usando un homogeneizador de alta energía el titanio y el cinc se dispersaron después en la solución de xantano caliente. La Fase A se añadió a la Fase B lentamente y se homogeneizó.

Ejemplo 5

Preparación de una composición de bronceador combinada inorgánica/orgánica

40 Se usaron los siguientes ingredientes:

	Fase A	% pp
45	Esteárate de Glicerilo y Esteárate de PEG 100	5
	Esteárate de Sorbitán	0,5
50	Polisorbato 60	0,9
	Alcohol Cetílico	1
	Parafina Líquida	8
55	Aceite de Girasol	5
	Dimeticona	2
60	Benzoato de Alcoholes C₁₂-C₁₅	5

Metoxicinamato de Octilo	4
Butil Metoxidibenzoil metano	2

5

Fase B

Dióxido de Titanio	5
Goma de Xantano	0,1
Agua	Hasta 100

15 La Fase A se calentó hasta 70°C. Para preparar la Fase B, la goma de xantano se dispersó en agua y la dispersión resultante se calentó hasta 70°C. Usando un homogeneizador de alta energía el dióxido de titanio se dispersó después en la solución de xantano caliente.

20 La Fase A se añadió a la Fase B lentamente y se homogeneizó.

Los siguientes bronceadores son ejemplos de filtros orgánicos que pueden usarse en la formulación anterior para sustituir el metoxicinamato y/o el dibenzoil metano.

25 (a) ácidos para-aminobenzoicos, ésteres y derivados de los mismos, por ejemplo para-dimetilaminobenzoato de 2-ethylhexilo;

(b) ésteres de metoxicinamato tales como para-metoxicinamato de 2-ethylhexilo, para-metoxicinamato de 2-etoxietilo o α,β -di-(para-metoxicinamoil)- α' -(2-ethylhexanoil)-glicerina;

30 (c) benzofenonas tales como oxibenazona;

(d) dibenzoilmethanos tales como 4-*terc*-butil-4' metoxidibenzoilmethano;

35 (e) ácido 2-fenilbeazimidazol-5 sulfónico y sus sales;

(f) alquil- β,β -difenilacrilatos por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilatos de alquilo tales como octocrileno;

(g) triazinas tales como 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2-ethyl-hexil-1-oxi)-1,3,5 triazina;

40 (h) derivados de alcanfor tales como metilbenciliden alcanfor;

(i) agentes bronceadores con pigmentos orgánicos tales como metilen bis-benzotriazol tetrametil butilfenol;

45 (j) agentes bronceadores basados en silicona tales como malonato de dimeticodietil benzal.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 304 985 T3

Ejemplo 6

Preparación de una composición de bronceador de agua en aceite

5

	Fase A	% pp
10	Dimeticona y trimetilsiloxisilicato	5
	Ciclo meticona	8
	Copoliol de laurilmeticona	3
	Parafina Líquida	5
15	Fase B	
	Glicerina	5
20	Cloruro sódico	1
	Dióxido de Titanio	3
	Óxido de cinc	8
25	Agua	Hasta 100

30 El dióxido de titanio y el óxido de cinc se dispersaron en los otros componentes de la Fase B usando un homogeneizador de alta energía. Cada una de las Fases A y B se calentaron a 70°C, después la Fase A se añadió lentamente a la Fase B con agitación. La mezcla resultante se homogeneizó para dar la viscosidad requerida.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de selección UV que comprende partículas que comprenden una red hospedadora de óxido de cinc o dióxido de titanio que incorpora un componente para proporcionar sitios de captura luminiscente y/o sitios de destrucción, siendo dicho componente vanadio, teniendo dichas partículas un tamaño de partícula primaria medio de 1 a 10 nm y un soporte.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el segundo componente es vanadio en el estado 5+.
- 15 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que la red hospedadora es de óxido de titanio en forma de rutilo.
- 20 4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que las partículas comprenden una red hospedadora de dióxido de titanio dopada con vanadio en estado 5+.
- 25 5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que las partículas son unas que pueden obtenerse cociendo dióxido de titanio y una sal de vanadio a una temperatura de al menos 600°C.
- 30 6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1 al 1%.
- 35 7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un tamaño de 1 a 50 nm.
- 40 8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un recubrimiento externo.
- 45 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 en la que el recubrimiento externo es de un óxido de aluminio, zirconio o silicio.
- 50 10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende también al menos uno de un agente bronceador UVA, UVB o de banda ancha.
- 55 11. Un producto cosmético para aplicación tópica que comprende una composición de selección UV de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 12. Un producto cosmético de acuerdo con la reivindicación 11 que es un bronceador.
- 65 13. Un producto que comprende una composición de selección UV de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, siendo dicho producto una composición plástica, un pigmento o una composición de colorante o una composición de recubrimiento.
- 70 14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 que es una pintura.
- 75 15. uso de partículas como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en una composición de bronceador para aplicación tópica, para detectar radiación UV mientras que se minimiza la lesión al ADN del hospedador.

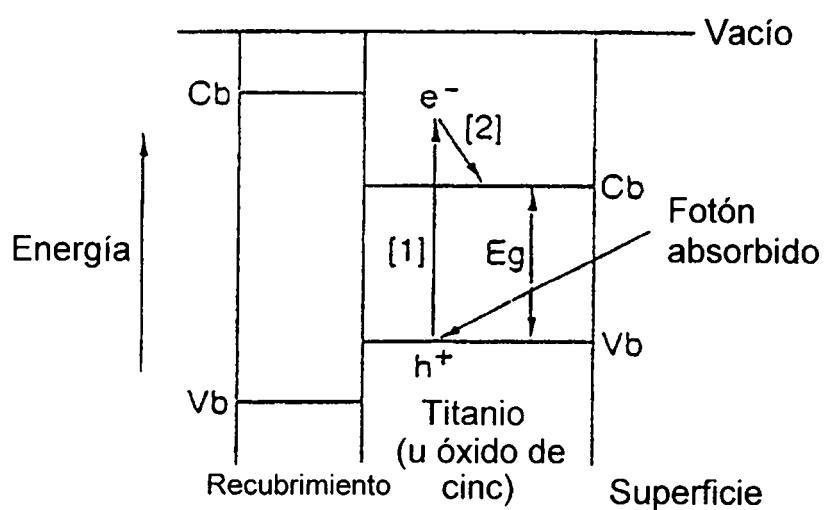
50

55

60

65

Fig.1.



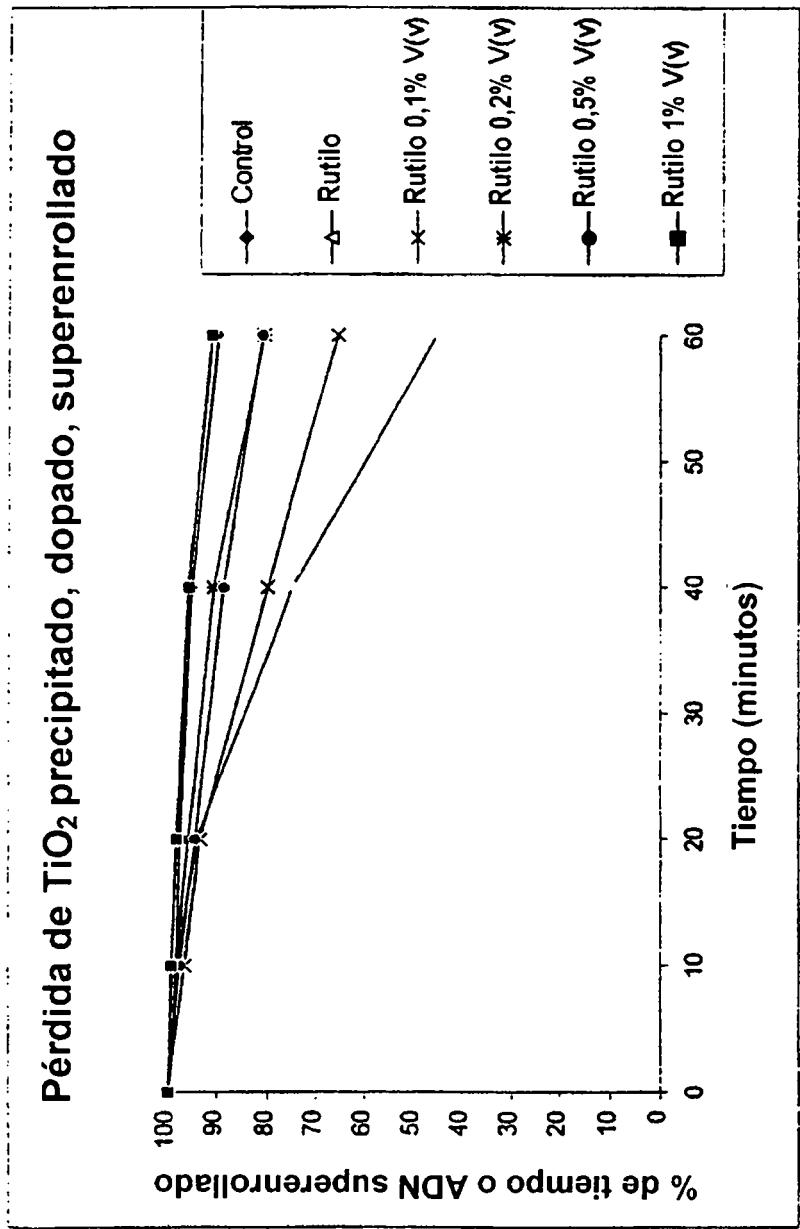


FIGURA 2

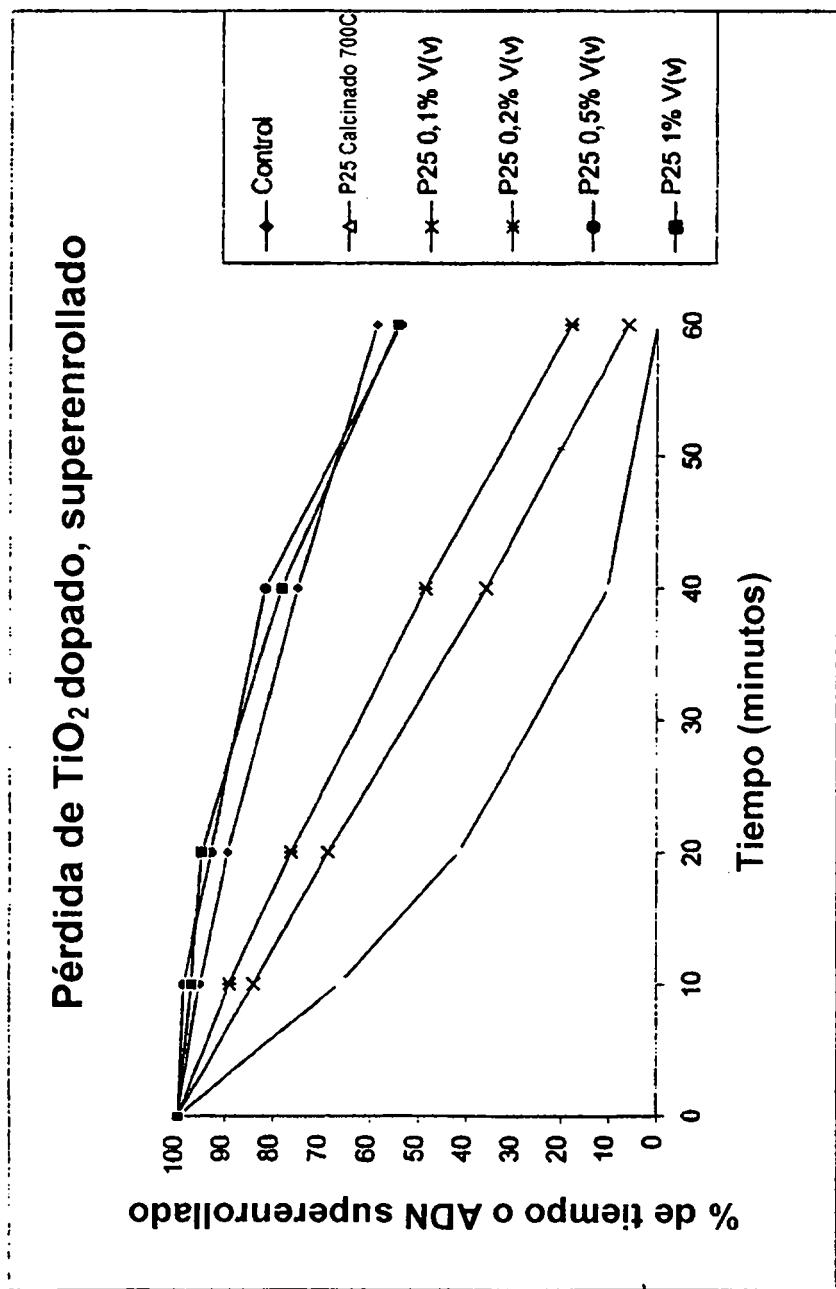


FIGURA 3

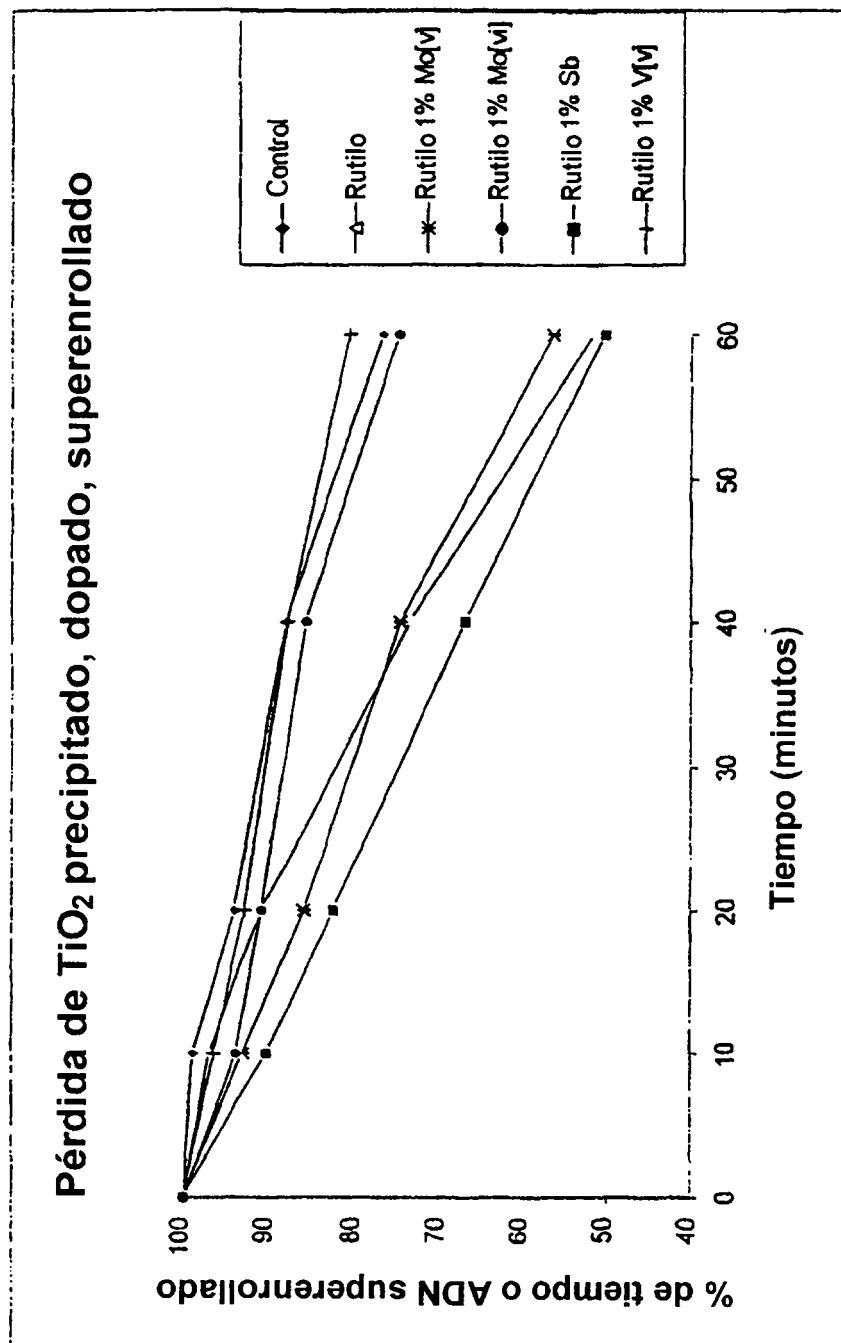


FIGURA 4