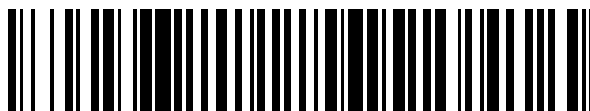


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 200**

51 Int. Cl.:

A61K 8/29 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2017 PCT/IB2017/051975**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17175164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2017 E 17720224 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.12.2021 EP 3439618**

54 Título: **Composiciones de protección ultravioleta y sus usos**

30 Prioridad:

06.04.2016 GB 201605857

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

21.03.2022

73 Titular/es:

LANDA LABS (2012) LTD. (100.0%)

P.O. Box 2418

7612301 Rehovot, IL

72 Inventor/es:

LANDA, BENZION;

ABRAMOVICH, SAGI y

DOR, SNIR

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 901 200 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

Composiciones de protección ultravioleta y sus usos

Campo

5 La presente divulgación se refiere al campo de protección de la radiación ultravioleta, y más particularmente, a composiciones de protección UV que comprenden cristales de titanato de bismuto modificado con lantano (BLT), puros o integrados en polímero, a métodos para preparar las mismas y sus usos.

Antecedentes

10 La radiación ultravioleta (UV) es ubicua, siendo el sol la fuente más común de radiación UV, aunque no la única fuente. Como la radiación UV puede causar daños a personas, animales y objetos, las composiciones que brindan protección contra la radiación UV son útiles.

15 En el contexto biológico, las composiciones de protección UV, es decir, las composiciones que reducen o bloquean la transmisión de los rayos UV, se emplean comúnmente para proteger contra las quemaduras solares. La quemadura solar es una forma de quemadura por radiación como resultado de una sobreexposición a la radiación UV típicamente del sol, pero también de fuentes artificiales, como lámparas de bronceado, arcos de soldadura y radiación germicida ultravioleta.

Los síntomas normales de quemaduras solares en humanos y otros animales incluyen enrojecimiento de la piel, fatiga general y mareos leves. Un exceso de radiación UV puede poner en peligro la vida en casos extremos. Se considera que la radiación ultravioleta excesiva es la principal causa de tumores cutáneos no malignos, así como también aumenta el riesgo de ciertos tipos de cáncer de piel.

20 Las composiciones de filtro solar que comprenden agentes de protección UV se usan comúnmente para prevenir las quemaduras solares y se cree que previenen los carcinomas y melanomas de células escamosas. Además, se ha informado que retrasan el desarrollo de arrugas y otras afecciones cutáneas relacionadas con la edad.

25 Específicamente, las composiciones de filtro solar son composiciones tópicas que incluyen agentes protectores contra los rayos UV que absorben y/o reflejan por lo menos parte de la radiación UV del sol en áreas de la piel expuestas a la luz solar y reducen así el efecto de la radiación UV sobre la piel. Dependiendo de su modo de acción, se clasifican típicamente como protectores solares químicos o físicos.

30 Las composiciones químicas de filtro solar comprenden compuestos orgánicos que absorben radiación UV para reducir la cantidad de radiación UV que llega a la piel. Al ser transparentes para la luz visible y, por lo tanto, invisibles cuando se aplican a la piel, las composiciones químicas de filtro solar son populares para su uso. Sin embargo, se ha descubierto que algunos compuestos orgánicos usados en composiciones químicas de filtro solar generan radicales libres que pueden causar daño a la piel, irritación y envejecimiento acelerado de la piel. Además, los materiales orgánicos pueden absorberse en la piel, lo que produce efectos perjudiciales a la salud a largo plazo. Las composiciones químicas de filtro solar pueden requerir la adición de un fotoestabilizador.

35 Las composiciones físicas de filtro solar reflejan y absorben la radiación UV. Las composiciones físicas de filtro solar conocidas comprenden partículas de materiales inorgánicos, principalmente óxido de titanio y/u óxido de zinc. Con el fin de obtener la absorción y/o reflexión de la radiación ultravioleta en todo el rango UVA y UVB, se usan partículas relativamente grandes. Debido al gran tamaño de partícula, tales composiciones de filtro solar son viscosas y opacas y tienden a dejar un yeso blanco sobre la piel.

40 Muchas composiciones de filtro solar protegen contra la radiación UV en el rango de 280-315 nm (radiación UVB) que causa quemaduras solares, pero no contra la radiación UV en el rango de 315-400 nm (radiación UVA), que principalmente no causa quemaduras solares sino que puede aumentar la tasa de melanoma y fotodermatitis.

45 En general, se prefiere que las composiciones de filtro solar, cuando se aplican a la piel, sean transparentes a la vista. Para que las composiciones físicas de filtro solar sean transparentes, las partículas de material inorgánico deben estar en forma de nanopartículas, que absorben y/o dispersan la luz UV pero no la luz visible, volviéndolas sustancialmente transparentes a la vista cuando se aplican a la piel. Sin embargo, el uso de nanopartículas reduce el rango de longitudes de onda absorbidas por los materiales inorgánicos. Algunas composiciones de filtro solar conocidas bloquean tanto la radiación UVA como la radiación UVB mediante el uso de una combinación de diferentes materiales absorbentes o dispersantes de UV, denominados generalmente agentes protectores de la luz ultravioleta, cada uno de los cuales bloquea la radiación en un rango limitado del espectro UV.

50 De forma similar, las composiciones de protección UV pueden beneficiar materiales u objetos inertes que pueden verse afectados negativamente por la radiación UV. Por ejemplo, la radiación UV puede reducir la vida útil de los materiales (por ejemplo, polímeros naturales y sintéticos) y puede modificar los colores de los objetos, especialmente en artículos que están sujetos a exposición prolongada al sol, tales como edificios o vehículos.

Se conocen diversos recubrimientos que proporcionan protección contra el daño de la radiación UV bloqueando o reduciendo la transmisión de rayos UV. El uso de tales recubrimientos puede, a su vez, reducir el efecto perjudicial de la radiación UV en un animal vivo. Por ejemplo, el uso de dicho recubrimiento en las lentes ópticas, reduciendo así la transmisión de radiación UV, puede reducir la incidencia de trastornos ópticos inducidos por UV, tales como las cataratas. Los materiales que sirven para la fabricación de ventanas que incorporan o están recubiertas con agentes de protección UV adecuados pueden reducir la transmisión de la radiación UV a los sujetos, plantas, superficies u objetos protegidos por tales ventanas.

El presente Solicitante ha divulgado composiciones de filtro solar que comprenden nanopartículas inorgánicas, entre otras, en las publicaciones PCT números WO 2016/151537 y WO 2017/013633.

- 10 Sería deseable tener una composición de protección UV efectiva, en particular que proporcione protección de amplio espectro, y segura para su uso en sujetos vivos.

Resumen

- 15 La presente divulgación, en por lo menos algunas realizaciones de la misma, proporciona composiciones de protección de radiación ultravioleta, tales como composiciones de filtro solar, que cuando se aplican a una superficie proporcionan protección contra la radiación UV, que en algunas realizaciones tienen una actividad de protección UV de amplio espectro, tales composiciones comprenden cristales de Titanato de bismuto modificado con lantano (BLT), dopado con átomos de hierro.

- 20 De acuerdo con un aspecto de algunas realizaciones, se proporciona una composición de protección UV que comprende uno o más cristales de Titanato de bismuto modificado con lantano (BLT), teniendo cada uno independientemente la fórmula química $\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_{(x)}\text{Ti}_{(3-y)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_{12}$, como un agente absorbente de ultravioleta, en donde x está entre 0.1 y 1.5; y en donde y está entre <0 y 2, de acuerdo con la reivindicación 1.

Los cristales de BLT dopados (es decir, $y > 0$) son un material compuesto que tiene propiedades que difieren de las que caracterizan individualmente a sus compuestos de partida constituyentes. Uno o más cristales, de la misma o diferente fórmula química general, pueden formar partículas o nanopartículas como se describe a continuación.

- 25 Los cristales de titanato de bismuto modificado con lantano se pueden sintetizar utilizando diferentes relaciones de trióxido de bismuto (Bi_2O_3 ; también conocido como óxido de bismuto (III) o simplemente óxido de bismuto), dióxido de titanio (TiO_2 ; a menudo denominado titanato u óxido de titanio) y Óxido de lantano (La_2O_3) mediante una variedad de métodos fácilmente conocidos por el experto en la técnica de preparación de tales materiales compuestos.

- 30 En aras de la concisión, la mezcla de los constituyentes de óxidos metálicos individuales se denominará BLTO, mientras que el cristal preparado, que comprende el material compuesto, se denominará en lo sucesivo BLT, seguidos eventualmente de tales acrónimos por la relación entre al menos dos de los constituyentes. La relación se proporciona típicamente sobre una base molar, pero también puede proporcionarse sobre una base de peso por peso. Como se usa en este documento, el término "BLT" incluye tanto el cristal dopado como el no dopado.

- 35 En el caso de que los átomos de hierro (disponibles, por ejemplo, a partir de óxido de hierro (III) u óxido férrico (Fe_2O_3)) sustituyan opcionalmente átomos del material compuesto, típicamente Titanio, se forma el llamado cristal "dopado". En tal caso, el acrónimo cristalino de la fórmula química puede eventualmente ir seguido de la relación molar de sustitución entre el sustituyente de hierro y el átomo que se reemplaza. Por ejemplo, BLT Fe: Ti 1:2 se refiere a un material compuesto de titanato de bismuto modificado con lantano en el que se incluye 1 mol de óxido férrico (Fe_2O_3) en el proceso sintético por cada 2 moles de óxido de titanio (TiO_2). BLTO Fe:Ti 1:2 se refiere a las mismas cantidades de constituyentes de óxido metálico, incluido el óxido férrico destinado a la sustitución, sin embargo, los compuestos solo se mezclan y no se procesan más para la preparación del material compuesto descrito anteriormente y el cristal resultante.

- 45 De acuerdo con un aspecto de algunas realizaciones, se proporciona una composición protectora contra los rayos UV que comprende uno o más cristales de titanato de bismuto modificado con lantano (BLT), cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula química $\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_{(x)}\text{Ti}_{(3-y)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_{12}$ como agente absorbente de ultravioleta, en el que x está entre 0.1 y 1.5; y en donde y está entre <0 y 2.

En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados tienen una estructura de perovskita.

En algunas formas de realización, x está entre 0.5 y 1.0, por ejemplo, entre 0.7 y 0.8.

- 50 En algunas realizaciones, y está entre 0.01 y 1.8. El cristal de BLT en el que y es mayor que cero también puede denominarse cristal de BLT dopado o dopado con Fe.

En algunas realizaciones, la relación molar de Fe a Ti se selecciona de (0.0625 y 2.9375), (0.125 y 2.875), (0.25 y 2.75), (1 y 2) y (1.5 y 1.5).

Las composiciones descritas en el presente documento son para uso tanto en sujetos vivos como en objetos inanimados (por ejemplo, recubrimiento protector de UV de artículos expuestos rutinariamente a radiación UV).

Por lo tanto, algunas realizaciones de la presente divulgación se refieren a composiciones que proporcionan protección contra la radiación ultravioleta (es decir, composiciones de protección UV), y más particularmente, a composiciones de protección UV que comprenden cristales de BLT, opcionalmente dopados con átomos de hierro, como agente absorbente de ultravioleta.

- 5 Los cristales de BLT dopados están presentes en la composición como nanopartículas que consisten en uno o más de dichos cristales, teniendo al menos el 50% del número total de dichas nanopartículas al menos una dimensión de hasta aproximadamente 200 nm, en algunas realizaciones hasta aproximadamente 150 nm. o hasta aproximadamente 100 nm. En algunas de estas realizaciones, las nanopartículas consisten en cristales que tienen la misma fórmula química.
- 10 En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados están presentes en la composición como nanopartículas que consisten en uno o más de dichos cristales, teniendo al menos el 50% del volumen total de dichas nanopartículas al menos una dimensión de hasta aproximadamente 200 nm, en algunas realizaciones hasta aproximadamente 150 nm o hasta aproximadamente 100 nm.
- 15 En algunas realizaciones, al menos el 55%, al menos el 60%, al menos el 65%, al menos el 70%, al menos el 80% o al menos el 85% del número total o volumen total de nanopartículas tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 200 nm, en algunas realizaciones hasta aproximadamente 150 nm o hasta aproximadamente 100 nm. En algunas de estas realizaciones, las nanopartículas consisten en cristales que tienen la misma fórmula química.
- 20 En algunas realizaciones, al menos el 90%, o al menos el 95%, o al menos al menos el 97.5%, o al menos el 99% del número total o del volumen total de nanopartículas de los cristales de BLT dopados presentes en la composición tiene un diámetro hidrodinámico de hasta aproximadamente 200 nm, o hasta 150 nm, o hasta aproximadamente 100 nm.
- En algunas realizaciones, las nanopartículas de BLT dopado están presentes en la composición dispersas en una matriz polimérica. En realizaciones particulares, las nanopartículas del agente absorbente de UV compuesto se dispersan en la matriz polimérica en presencia de un dispersante, estando la matriz polimérica en un vehículo a base de aceite.
- 25 En algunas realizaciones, la composición contiene menos del 5% en peso por porcentaje en peso (% en peso), menos del 4% en peso, menos del 3% en peso, menos del 2% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0.5% en peso, menos de 0.1% en peso o menos de 0.05% en peso de agentes orgánicos absorbentes de ultravioleta. De manera adecuada, la composición generalmente carece de un agente orgánico absorbente de ultravioleta. Normalmente, la composición está libre de un agente orgánico absorbente de rayos ultravioleta.
- 30 En algunas realizaciones, la composición contiene menos del 5% en peso, menos del 4% en peso, menos del 3% en peso, menos del 2% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0.5% en peso, menos de 0.1% en peso o menos de 0.05% en peso de agentes inorgánicos absorbentes de ultravioleta adicionales. De forma adecuada, la composición generalmente carece de un agente inorgánico absorbente de ultravioleta adicional. Normalmente, la composición está libre de un agente inorgánico absorbente de ultravioleta adicional. En algunas realizaciones, el uno o más cristales de
- 35 BLT dopados constituyen los únicos agentes absorbentes de ultravioleta en la composición.
- En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados están presentes en la composición en forma de nanopartículas en una concentración en el rango de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 40% en peso del total.
- En algunas realizaciones, la composición comprende además partículas de plata.
- 40 En algunas realizaciones, las partículas de plata comprenden nanopartículas de plata que tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 50 nm.
- En algunas realizaciones, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 97.5% o al menos el 99% del número de nanopartículas de plata presentes en la composición tiene al menos una dimensión de hasta aproximadamente 50 nm.
- 45 En algunas realizaciones, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 97.5% o al menos el 99% del volumen de nanopartículas de plata presentes en la composición tiene al menos una dimensión de hasta aproximadamente 50 nm.
- En algunas realizaciones, en donde la composición comprende nanopartículas de plata, la composición está desprovista de un agente absorbente de ultravioleta adicional.
- En algunas realizaciones, las partículas de plata están presentes en la composición, a una concentración en el rango de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10 % en peso de la composición total.
- 50 En algunas realizaciones, la composición comprende además uno o más de un vehículo, un excipiente, un aditivo y combinaciones de los mismos, Los portadores, excipientes y aditivos que son cosméticamente aceptables son preferidos para uso en sujetos vivos, pero pueden no ser requeridas para el uso en la superficie de objetos inanimados.
- En algunas realizaciones, la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste en un aerosol, una crema, una emulsión, un gel, una loción, una espuma (*mousse*), una pasta, un recubrimiento líquido, o un aerosol.

En algunas realizaciones, la composición se formula como una de las siguientes: (a) una composición para el cuidado de la piel para su aplicación a pieles de animales humanos o no humanos; (b) una composición para el cuidado del cabello para su aplicación al cabello de animales humanos o no humanos; o (c) una composición de recubrimiento para aplicación a una superficie inanimada.

5 En un aspecto adicional, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan el uso de cristales de BLT dopados anteriormente divulgados, para la preparación de una composición para la protección de una superficie objetivo, tal como la superficie de un sujeto vivo, y/o un objeto inanimado, contra un efecto nocivo de radiación UV. Las composiciones, que comprenden una cantidad eficaz de cristales de BLT, se pueden formular como adecuadas para su aplicación sobre las superficies previstas, siendo conocidas tales preparaciones por los expertos en las formulaciones relevantes.

De acuerdo con una realización, se proporciona una composición como se describe en este documento, para uso en la protección de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación UV.

15 De acuerdo con una realización, se proporciona una composición como se describe en este documento, para uso en la protección de la piel de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta. En algunas de tales realizaciones, la composición está en forma de una composición tópica. En tales realizaciones, la composición puede estar en cualquier forma adecuada para productos para el cuidado de la piel, tales como productos para el cuidado facial, productos de maquillaje, productos para el cuidado del cuerpo, productos para el cuidado de las manos y/o productos para el cuidado de los pies. Dichos productos para el cuidado de la piel se pueden aplicar a la piel de un sujeto mediante cualquier método convencional y/o durante cualquier período de tiempo que no es necesario detallar en este documento.

20 De acuerdo con una realización adicional, se proporciona una composición como se describe en este documento, para uso en la protección del cabello de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta. En algunas de tales realizaciones, la composición está en forma de un producto para el cuidado del cabello, tal como un producto para el cuidado del cabello seleccionado del grupo que consiste en un champú, un acondicionador, un aerosol para el cabello y una mascarilla para el cabello. Tales productos para el cuidado del cabello se pueden aplicar al cabello de un sujeto mediante cualquier método convencional y/o durante cualquier período de tiempo que no se necesite detallar en este documento.

En algunas realizaciones de un uso de la composición, el sujeto es un sujeto humano. En realizaciones alternativas de un uso de la composición, el sujeto es un animal no humano.

30 En algunas realizaciones del uso de la composición, la superficie objetivo es una superficie de un objeto inanimado, tal como, por ejemplo, un objeto o un material. En algunas de tales realizaciones, la composición está en forma de un recubrimiento, que incluye recubrimientos líquidos, tales como un barniz, una laca o una emulsión, y recubrimientos no líquidos, tales como una pasta, un gel, o una espuma. Aunque Las composiciones de protección contra UV aplicables a las superficies de objetos inanimados se denominan en lo sucesivo "recubrimientos", se entenderá fácilmente que tales composiciones también pueden penetrar, impregnarse o incorporarse, por lo menos en cierta medida, dentro de las superficies de los objetos protegidos. Tales productos de recubrimiento se pueden aplicar a la superficie de un objeto inanimado mediante cualquier método convencional que no es necesario detallar en este documento.

40 En algunas realizaciones, la protección contra la radiación ultravioleta comprende proteger contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta A, y la radiación ultravioleta B.

En algunas realizaciones, la composición tiene una longitud de onda crítica de al menos 370 nm, tal como 371 nm, 372 nm, 373 nm, 374 nm, 375 nm, 376 nm, 377 nm, 378 nm, 379 nm, 380 nm, 381 nm., 382 nm, 383 nm, 384 nm, 385 nm, 386 nm, 387 nm, 388 nm, 389 nm, 390 nm, 391 nm, 392 nm o superior a 392 nm.

45 En algunas realizaciones, el área bajo la curva (AUC) formada por la absorción de UV de los uno o más cristales de BLT dopados en función de la longitud de onda en el rango de 280 nm a 400 nm ($AUC_{280-400}$) es de al menos 75%, al menos el 85% o al menos el 95% del AUC formado por los mismos cristales a la misma concentración en el rango de 280 nm a 700 nm ($AUC_{280-700}$).

50 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método de fabricación de una composición de protección UV, que comprende combinar cristales de BLT dopados, como un agente absorbente de ultravioleta, con otros ingredientes en relaciones y de una manera adecuado para preparar una composición de protección UV como se describe en este documento. En algunas realizaciones, la composición de protección UV se fabrica y formula como una composición de filtro solar para su aplicación a la piel o el cabello de un ser humano o un sujeto vivo no humano. En algunas realizaciones, la composición se fabrica y formula como una composición para su aplicación a la superficie de un objeto inanimado.

55 También se proporciona, de acuerdo con una realización de la invención, un método para proteger una superficie de la radiación UV, que comprende aplicar a una superficie que necesita de tal protección una composición de protección UV como se describe en el presente documento en una cantidad suficiente para lograr tal protección. En algunas

realizaciones, la superficie es piel humana. En algunas realizaciones, la superficie es piel no humana, es decir piel de animal. En algunas realizaciones, la superficie es cabello. En algunas realizaciones, el cabello es cabello humano. En algunas realizaciones, el cabello es cabello no humano, es decir, cabello de animal. En algunas realizaciones, la superficie es una superficie de un objeto inanimado.

5 Como se usa en este documento, el término "nanopartículas" se refiere a partículas de cualquier forma adecuada, que pueden consistir en uno o más cristales como se divulga en este documento, en donde el tamaño de al menos una dimensión es de 200 nm o menos, de aquí en adelante también denominada la dimensión más pequeña, y en donde un tamaño mayor en una dimensión diferente de las partículas, también denominada dimensión mayor, es de no más de aproximadamente 500 nm.

10 Por ejemplo, en algunas realizaciones en las que las partículas tienen forma de escamas, la dimensión más pequeña de las nanopartículas puede ser su grosor, que puede ser de hasta aproximadamente 200 nm, mientras que su longitud no puede ser superior a aproximadamente 500 nm.

15 Por ejemplo, en algunas realizaciones en las que las partículas tienen forma de varilla, su sección transversal a lo largo de su eje longitudinal podría aproximarse a elipsoides que tengan al menos su eje menor constituyendo una dimensión más pequeña de no más de aproximadamente 200 nm y siendo la longitud de las varillas de no más de aproximadamente 500 nm.

Por ejemplo, en algunas realizaciones donde las partículas tienen una forma de esfera que podría aproximarse en tres diámetros, uno para cada una de las direcciones X, Y y Z, al menos uno de los tres diámetros no es más de aproximadamente 200 nm y el mayor de los tres diámetros no puede ser de más de aproximadamente 500 nm.

20 En algunas realizaciones, la dimensión más pequeña de las nanopartículas no es más de aproximadamente 180 nm, no más de aproximadamente 160 nm, no más de aproximadamente 140 nm, no más de aproximadamente 120 nm, o incluso no más de aproximadamente 100 nm.

En algunas realizaciones, la dimensión más pequeña de las nanopartículas es al menos aproximadamente 10 nm, al menos aproximadamente 15 nm o al menos aproximadamente 20 nm.

25 En algunas realizaciones, la dimensión más grande de las nanopartículas no es más de aproximadamente 400 nm, no más de aproximadamente 300 nm, no más de aproximadamente 200 nm o incluso no más de aproximadamente 150 nm.

30 En algunas realizaciones, las nanopartículas de BLT y/o las composiciones que incluyen los cristales de BLT divulgados en el presente documento son sustancialmente invisibles para el ojo humano, en particular cuando se aplican a un sujeto.

En algunas realizaciones, las composiciones son visibles para el ojo humano cuando se aplican a un sujeto. En algunas de tales realizaciones, BLT dopado con hierro proporciona un color rojizo que es beneficioso en la preparación de un producto en el que tal color es deseable, por ejemplo un producto de maquillaje, tal como un colorete, o una capa teñida para aplicar a la superficie de un objeto inanimado.

35 En algunas realizaciones, el tamaño de las partículas (por ejemplo, nanopartículas BLT o elementos de matriz o escamas que los integran opcionalmente) se determina mediante técnicas de microscopía, como se conoce en la técnica.

40 En algunas realizaciones, el tamaño de las partículas se determina mediante dispersión de luz dinámica (DLS). En las técnicas de DLS, las partículas, se aproximan a esferas de comportamiento equivalente y el tamaño puede proporcionarse en términos de diámetro hidrodinámico. La DLS también permite evaluar el tamaño distribución de una población de partículas.

45 Los resultados de distribución se pueden expresar en términos del diámetro hidrodinámico para un porcentaje dado de la distribución de tamaño de partícula acumulada, ya sea en términos de número de partículas o volúmenes, y se proporcionan típicamente para el 10%, 50% y 90% de la distribución de tamaño de partícula acumulada. Por ejemplo, D50 se refiere al diámetro hidrodinámico máximo por debajo del cual existe el 50% del volumen de muestra o número de partículas, según sea el caso, y se denomina intercambiadamente el diámetro medio por volumen (D_v50) o por número (D_n50), respectivamente.

50 En algunas realizaciones, las nanopartículas de la divulgación tienen una distribución de tamaño de partícula acumulativa de D90 de 200 nm o menos, o una D95 de 200 nm o menos, o una D97.5 de 200 nm o menos o una D99 de 200 nm o menos, es decir, 90%, 95%, 97.5% o 99% del volumen de muestra o número de partículas respectivamente, tienen un diámetro hidrodinámico de no mayor que 200 nm.

En algunas realizaciones, la distribución acumulativa del tamaño de partícula de la población de nanopartículas se evalúa en términos de número de partículas (denotado D_n) o en términos de volumen de la muestra (denotado D_v) que comprende partículas que tienen un diámetro hidrodinámico dado.

Cualquier diámetro hidrodinámico que tenga una distribución de tamaño de partícula acumulativa del 90% o 95% o 97.5% o 99% de la población de partículas, ya sea en términos de número de partículas o volumen de muestra, se puede denominar en lo sucesivo el “diámetro máximo”, es decir, el diámetro hidrodinámico máximo de las partículas presentes en la población en la distribución de tamaño acumulativa respectiva.

- 5 Debe entenderse que el término “diámetro máximo” no pretende limitar el alcance de las presentes enseñanzas a nanopartículas que tienen una forma esférica perfecta. Este término como se utiliza aquí abarca cualquier dimensión representativa de las partículas en la distribución de tamaño de partícula acumulativa de por lo menos 90%, por ejemplo, 90%, 95%, 97.5% o 99%, o cualquier otro valor intermedio, de la distribución de la población.

10 Las dimensiones de las partículas también se pueden evaluar (o confirmar) mediante microscopía (por ejemplo, microscopía óptica, microscopía confocal, SEM, STEM, etc.). Tales técnicas se consideran más adecuadas que las DLS para partículas (tales como escamas de matriz) que tienen formas no globulares. Las partículas se pueden caracterizar por una relación de aspecto, por ejemplo, una relación adimensional entre la dimensión más pequeña de la partícula y la dimensión más larga o diámetro equivalente en el plano más grande ortogonal a la dimensión más pequeña, según sea relevante para su forma. El diámetro equivalente (Deq) se define por el promedio aritmético entre
15 las dimensiones más larga y más corta de ese plano ortogonal más grande. Las partículas que tienen una forma casi esférica se caracterizan por una relación de aspecto de aproximadamente 1:1, mientras que las partículas en forma de escamas, tales como las escamas de matriz, pueden tener una relación de aspecto de hasta 1:100 o incluso más.

20 Como se detalla adicionalmente aquí adelante, las nanopartículas de cristales de BLT dopados o no dopados pueden inmovilizarse en algunas realizaciones dentro de una matriz polimérica. La matriz puede formar elementos distintos, que pueden asumir una variedad de formas. Para la aplicación tópica, se considera particularmente adecuada una forma de plaqueta. Tales escamas de matriz se pueden caracterizar por una longitud de escamas (Lf, la dimensión más larga en el plano de las escamas), un ancho de las escamas (Wf, la dimensión más grande en el plano de las escamas, siendo tal ancho ortogonal a la longitud), y un espesor de escama (Tf, siendo medido el mayor espesor ortogonalmente al plano en el que se definen la longitud y la anchura de la escama). Lf, Wf y Tf se pueden usar además
25 para calcular una relación de aspecto (por ejemplo, Rf como se define a continuación) de una escama de matriz.

Tales dimensiones características se pueden evaluar en una serie de partículas representativas, o en un grupo de partículas representativas, que pueden caracterizar con precisión la población (por ejemplo, por diámetro, dimensión más larga, espesor, relación de aspecto y medidas de caracterización similares de las partículas). Se apreciará que se puede desear una metodología más estadística para tales evaluaciones. Cuando se usa microscopía para la
30 caracterización del tamaño de partículas, se analiza en su totalidad un campo de visión del instrumento de captura de imágenes (por ejemplo, microscopio óptico, etc.). Típicamente, el aumento se ajusta de tal manera que al menos 5 partículas, al menos 10 partículas, al menos 20 partículas o al menos 50 partículas estén dispuestas dentro de un único campo de visión. Naturalmente, el campo de visión debería ser un campo de visión representativo evaluado por un experto en la técnica del análisis microscópico. El valor promedio que caracteriza a tal grupo de partículas en tal campo de visión se obtiene promediando el volumen. En tal caso, $D_v50 = \sum[(Deq(m))^3/m]^{1/3}$, en donde m representa el número de partículas en el campo de visión y la suma se realiza sobre todas las partículas m. Como se mencionó, cuando tales métodos son la técnica de selección para la escala de las partículas que se van a estudiar o en vista de su forma, tales mediciones pueden denominarse D50.

40 Como se usa en el presente documento, los términos “agente de protección de ultravioleta” o “agente protector de ultravioleta” se refieren a agentes que absorben y/o reflejan y/o dispersan al menos algo de la radiación UV en superficies expuestas a la luz solar o cualquier otra fuente UV, y así reducir el efecto de la radiación UV en la superficie. La superficie puede ser la piel y/o el cabello de un sujeto, tal como un sujeto humano. La superficie también puede ser la superficie (por ejemplo, una cara exterior) de un objeto inanimado.

45 En otro aspecto, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan un método para la preparación de las composiciones anteriormente descritas.

Algunas composiciones conocidas protectoras de UV bloquean tanto la radiación UVA como la radiación UVB mediante el uso de una combinación de diferentes agentes de protección UV, cada uno de los cuales bloquea la radiación en un rango limitado del espectro de UV.

50 Como se usa en este documento, el término “absorción de UV de amplio espectro” con respecto a un agente absorbente de ultravioleta se refiere a un agente absorbente de ultravioleta que absorbe tanto la radiación UVA como la UVB. En algunas realizaciones, la amplitud de la absorción de UV se puede medir de acuerdo con el Método de Longitud de Onda Crítica, en el que se considera que un agente de absorción de ultravioleta proporciona una absorción de amplio espectro cuando la longitud de onda crítica es mayor de 370 nm, y a menos que se indique otra cosa, en la presente divulgación, el término “absorción de UV de amplio espectro” como se usa en este documento se determina
55 sobre la base de la longitud de onda crítica.

Como se usa en este documento, el término “longitud de onda crítica” se define como la longitud de onda a la que el área bajo el espectro de absorbancia de 290 nm a la longitud de onda crítica constituye el 90% de la integral del espectro de absorbancia en el rango de 290 nm a 400 nm.

- En algunos casos, señalados como tales en el presente documento, el término "absorción de UV de amplio espectro" con respecto a un agente absorbente de ultravioleta se refiere a la situación en donde el área bajo la curva (AUC) formada por la absorción UV del agente como una función de longitud de onda del rango de 280 nm a 400 nm (AUC₂₈₀₋₄₀₀) es de por lo menos el 75% del AUC formado por el mismo agente a la misma concentración en el rango de 280 nm a 700 nm (AUC₂₈₀₋₇₀₀). De manera similar, cuando se indique como tal aquí, los términos "absorción de UV de espectro más amplio" y "absorción de UV de más amplio espectro" con respecto a un agente absorbente de UV se refieren respectivamente a la situación en donde el área bajo la curva (AUC) formada por la absorción del agente en función de la longitud de onda en el rango de 280 nm a 400 nm (AUC₂₈₀₋₄₀₀) está en por lo menos 85% o 95% del AUC formado por el mismo agente a la misma concentración en el rango de 280 nm a 700 nm (AUC₂₈₀₋₇₀₀).
- Como se usa aquí, el término "agente absorbente de ultravioleta" se refiere a un agente el cual, cuando está presente en una composición hasta en un 50% en peso de la composición total, proporciona por lo menos 50% absorbentes de luz ultravioleta en el rango de longitud de onda de 290 nm a 400 nm.
- Como se usa en el presente documento, los términos "generalmente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", "considerablemente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", "significativamente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", "sustancialmente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", "esencialmente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", "sustancialmente desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta" y "desprovisto de un agente orgánico absorbente de ultravioleta", se refieren respectivamente a una composición en donde un material orgánico absorbente de UV, si lo hay, está presente en la composición a una concentración que proporciona absorción de no más de 20%, no más de 15%, no más de 10%, no más de 5%, no más de 2%, no más de 1% o no más de 0.5% de luz ultravioleta en el rango de longitud de onda de 290 nm a 400 nm.
- Tal como se usa aquí, el término "generalmente desprovisto de un agente absorbente de ultravioleta adicional", "considerablemente desprovisto de un agente absorbente de ultravioleta adicional", "significativamente desprovisto de un agente absorbente de ultravioleta adicional", "sustancialmente desprovisto de un ultravioleta adicional", "esencialmente desprovisto de un agente absorbente de ultravioleta adicional", "sustantivamente desprovisto de un agente absorbente de ultravioleta adicional" y "desprovisto de un agente ultravioleta adicional" se refieren respectivamente a una composición que está desprovista de cualquier material absorbente de UV distinto al específicamente divulgado como presente en la composición en una concentración, que, si se incluye en la composición, proporciona una absorción de no más del 20%, no más del 15%, no más del 10%, no más del 5%, no más de 2%, no más de 1% o no más de 0.5% de luz ultravioleta en el rango de longitud de onda de 290 nm a 400 nm.
- De acuerdo con un aspecto de algunas realizaciones, la presente divulgación se refiere a composiciones que proporcionan protección contra la radiación ultravioleta, y más particularmente, a composiciones de protección UV que comprenden una matriz que comprende un polímero y un aceite, y cristales de BLT dopados y un dispersante, en donde los cristales se encuentran dispersos en la matriz. Ventajosamente, los cristales de titanato de zinc dispersos no migran sustancialmente fuera de la matriz polimérica. En tal caso, también se puede decir que los cristales están inmovilizados o integrados en la matriz, también denominada matriz polimérica o matriz polimérica hinchada.
- De acuerdo con un aspecto de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una matriz que comprende un polímero y un aceite; y cristales de BLT dopados y un dispersante, dispersos en la matriz.
- En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados están presentes en dicha matriz a una concentración de aproximadamente 0.1 % en peso a aproximadamente 60 % en peso del polímero, o de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, opcionalmente a una concentración de aproximadamente 5 % en peso a 20% en peso del polímero de la matriz.
- En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados están presentes en dicha matriz a una concentración de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 8% (volumen por volumen o v/v) del polímero, tal como aproximadamente 0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7% (v/v) del polímero, o de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 5% (v/v), opcionalmente a una concentración de aproximadamente 0.6 a aproximadamente 3% (v/v) del polímero de la matriz.
- En algunas realizaciones, los cristales de BLT dopados están presentes en la matriz a una concentración de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% (peso por peso, p/p o % en peso) o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% (v/v) de la composición total, opcionalmente a una concentración de aproximadamente 4% (p/p) o 0.5% (v/v) de la composición.
- En algunas realizaciones, el aceite está presente en la matriz polimérica a una concentración de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% (p/p) del polímero de la matriz, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% (v/v) del polímero de la matriz opcionalmente a una concentración de aproximadamente el 30% (p/p) o aproximadamente el 20% (v/v) del polímero de la matriz.
- En algunas realizaciones, el aceite de la matriz se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, aceite natural, aceite vegetal, aceite sintético y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el polímero de la matriz es un homopolímero o copolímero termoplástico hinchable en aceite, opcionalmente claro, transparente y/o incoloro.

5 En algunas realizaciones preferidas, los polímeros adecuados para la matriz son polímeros o copolímeros funcionalizados que comprenden un grupo funcional afínico a las partículas y unidades monoméricas no afínicas. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden ser monómeros ácidos, mientras que los grupos no afínicos pueden ser etileno. En algunas realizaciones, el polímero comprende al menos un polímero de etileno-acrílico (EAA), polímero de etileno-metacrílico (EMMA), polímero de etil vinil acetato (EVA) y combinaciones de los mismos.

10 En algunas realizaciones, el polímero de la matriz comprende al menos un polímero acrílico de etileno, opcionalmente en el que el polímero acrílico de etileno comprende de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30% en peso de monómero acrílico. En algunas realizaciones, el polímero de etileno-acrílico se selecciona del grupo que consiste en copolímero de etileno-ácido metacrílico y copolímero de etileno-ácido acrílico.

En algunas realizaciones, el polímero de la matriz, que puede ser un copolímero o una combinación de los mismos, tiene al menos uno de un punto de reblandecimiento y un punto de fusión que no excede de 200°C, siendo dicho punto de reblandecimiento o punto de fusión opcionalmente de al menos 60°C.

15 El aceite y el polímero de la matriz polimérica, o una combinación de aceites y/o una combinación de polímeros que forman tal matriz, se seleccionan y adaptan para que sean compatibles entre sí. En otras palabras, los aceites pueden hinchar los polímeros y los polímeros pueden hincharse con los aceites. Hinchamiento (y variantes gramaticales) se refiere a la capacidad del aceite para penetrar una red polimérica formada por el polímero (la matriz), lo que da como resultado, entre otras cosas, en un aumento del peso de la matriz y, típicamente, además, en una expansión de su volumen.

20 En algunas realizaciones, la matriz está presente en forma de elementos de matriz, teniendo al menos el 50% del número de elementos de la matriz al menos una dimensión de hasta aproximadamente 50 µm, como máximo 25 µm, como máximo 10 µm o como máximo 5 µm.

25 En algunas realizaciones, los elementos de la matriz polimérica (por ejemplo, que comprende un polímero termoplástico hinchado con un aceite y nanopartículas de cristales de BLT dopados dispersos e integrados en ellos con un dispersante) son escamas de matriz, en las que cada escama del polímero hinchado las escamas de matriz tienen una longitud de escama (Lf), un ancho de escama (Wf) y un espesor de escama (Tf), teniendo las escamas de matriz una relación de aspecto de escama dimensional (Rf) definida por:

$$Rf = (Lf \cdot Wf) / (Tf)^2$$

30 en donde, con respecto a un grupo representativo de las escamas de matriz polimérica hinchadas, una Rf promedio es al menos 5.

En algunas realizaciones, al menos una de la longitud de las escamas (Lf) y el ancho de las escamas (Wf) de las escamas de matriz es como máximo 50 µm, como máximo 25 µm, como máximo 10 µm o como máximo 5 µm.

35 En algunas realizaciones, el espesor de las escamas (Tf) de las escamas de la matriz es como máximo 1000 nm, como máximo 900 nm, como máximo 750 nm, como máximo 650 nm, como máximo 600 nm, como máximo 550 nm, como máximo 500 nm, como máximo 450 nm, como máximo 400 nm, como máximo 350 nm, como máximo 300 nm o como máximo 250 nm.

40 En algunas realizaciones, la relación de aspecto de las escamas (Rf) de las escamas de la matriz está dentro de un rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 2000, de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, de aproximadamente 12 a aproximadamente 500, de aproximadamente 12 a aproximadamente 200, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 100.

En algunas realizaciones, el grupo representativo está dispuesto en un campo de visión instrumental que contiene al menos 10 de las escamas de matriz o escamas de matriz polimérica hinchadas, y opcionalmente cientos de nanopartículas de cristales de BLT dopados.

45 En algunas realizaciones, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 75% o al menos el 90% de las nanopartículas integradas en los elementos de la matriz o las escamas de la matriz tienen un tamaño de partícula acumulativo (D50, D60, D75 y D90, en consecuencia) de como máximo 100 nm, como máximo 90 nm, como máximo 80 nm, como máximo 70 nm o como máximo 60 nm. El tamaño de partícula acumulativo se puede determinar en términos de porcentaje de nanopartículas en la población de la pluralidad de partículas o en términos de porcentaje de volumen.

50 Así, en algunas realizaciones, las nanopartículas de cristales de BLT dopados integrados en las escamas de la matriz pueden caracterizarse por un D_N50 de como máximo 100 nm (hasta un D_N90 de como máximo 60 nm) o por un D_v50 de como máximo 100 nm (hasta un D_v90 de como máximo 60 nm).

En algunas realizaciones, el dispersante adaptado para dispersar las nanopartículas de cristales de BLT dopados dentro de la matriz polimérica tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) de como máximo 9, como máximo 6, como máximo 4 o como máximo 3.

5 En algunas realizaciones, la composición de protección UV proporciona protección contra la radiación UV seleccionada del grupo que consiste en una radiación UVA y una radiación UVB. En algunas realizaciones, la composición de protección UV proporciona actividad protectora de UVA y UVB.

Los aspectos y realizaciones de la divulgación se describen en la memoria descriptiva a continuación y en las reivindicaciones adjuntas.

10 A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenecen las enseñanzas particulares. En caso de conflicto, la especificación, incluidas las definiciones, tendrá prioridad.

15 Tal como se usa en el presente documento, los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y variantes gramaticales de los mismos deben considerarse como especificaciones de las características, enteros, pasos o componentes indicados, pero no excluyen la adición de una o más características adicionales, enteros, pasos, componentes o grupos de los mismos. Estos términos abarcan los términos "que consiste en" y "que consiste esencialmente en".

Como se usa aquí, los artículos indefinidos "un" y "una, uno" y la forma singular "el, la" incluyen referencias en plural y significan "al menos uno" o "uno o más" a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

20 A menos que se indique otra cosa, el uso de la expresión "y/o" entre los dos últimos miembros de una lista de opciones para la selección indica que una selección de una o más de las opciones listadas es apropiada y puede realizarse.

25 En la discusión, a menos que se indique otra cosa, los adjetivos tales como "sustancialmente" y "aproximadamente" que modifican una condición o relación característica de una característica o características de una realización de la presente tecnología, deben entenderse como que significan que la condición o característica es definidas dentro de las tolerancias que son aceptables para el funcionamiento de la realización para una aplicación para la que está destinada, o dentro de las variaciones esperadas de la medición que se está realizando y/o del instrumento de medición que se está utilizando. En particular, cuando un valor numérico está precedido por el término "aproximadamente", el término "aproximadamente" pretende indicar +/- 10%, o +/- 5%, o +/- 2% del valor mencionado y en algunos casos el valor exacto.

30 Objetos, características y ventajas adicionales de las presentes enseñanzas y aspectos de las realizaciones de la invención se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción o se reconocerán practicando realizaciones de la invención como se describe en la descripción escrita y reivindicaciones de la misma, así como los dibujos adjuntos. Pueden emplearse diversas características y subcombinaciones de realizaciones de la presente divulgación sin referencia a otras características y subcombinaciones.

35 Breve descripción de los dibujos

40 Algunas realizaciones de la divulgación se describen en este documento con referencia a las figuras adjuntas. La descripción, junto con las figuras, hace evidente para una persona con conocimientos normales en la técnica cómo pueden ponerse en práctica algunas realizaciones de la divulgación. Las figuras son para fines de discusión ilustrativa y no intentan mostrar detalles estructurales de una realización en más detalle que el necesario para una comprensión fundamental de la divulgación. En aras de claridad, algunos objetos representados en las figuras no son a escala.

En las Figuras:

La Figura 1 es un gráfico que muestra el difractograma de difracción de rayos X en polvo (PXRD) de cristales de BLT dopados con Fe y sin dopar preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas.

45 La Figura 2 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia en polvo de cristales de BLT dopados con Fe y no dopados preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas, en comparación con las mezclas de sus respectivos constituyentes, BLTO-Fe y BLTO.

La Figura 3 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia en polvo de cristales de BLT dopados con diversas relaciones de átomos de hierro a titanio preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas, en comparación con los cristales de BLT no dopados como referencia.

50 La Figura 4 es un gráfico de líneas que muestra la distribución del tamaño de partículas (PSD) de partículas de cristales de BLT dopados con Fe y no dopados en dispersiones acuosas después de la molienda de acuerdo con las presentes enseñanzas, expresada como porcentaje numérico.

La Figura 5 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia de suspensiones acuosas que comprenden diferentes concentraciones de nanopartículas de cristales de BLT sin dopar preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas, en comparación con una muestra comercial y un control que consiste en nanopartículas de óxido de zinc.

5 La Figura 6 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia de suspensiones acuosas que comprenden la misma concentración de nanopartículas de cristales de BLT a diversos niveles de dopaje con Fe preparadas de acuerdo con las presentes enseñanzas, en comparación con BLT sin dopar.

10 La Figura 7 es una imagen de microscopía electrónica transmisora de barrido (STEM) capturada usando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HR-SEM) de nanopartículas de cristales de BLT preparados de acuerdo con las enseñanzas presentes, el panel A muestra nanopartículas de BLT sin dopar y el panel B muestra nanopartículas de BLT dopado con Fe. La barra de escala en las imágenes representa 100 nm.

La Figura 8 es un gráfico de líneas que muestra la distribución del tamaño de partícula de partículas de cristales de BLT dopados con Fe (Fe:Ti 1:2 y Fe: Ti 0.25:2.75) en dispersiones no acuosas después de la molienda de acuerdo con las presentes enseñanzas, expresada como porcentaje numérico.

15 La Figura 9 es una imagen STEM capturada usando un microscopio HR-SEM de nanopartículas de cristales de BLT dopados con Fe (Fe:Ti 1:2) preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas, dispersos en una dispersión no acuosa. La barra de escala de la imagen representa 20 nm.

La Figura 10 es una imagen STEM capturada usando un microscopio HR-SEM de nanopartículas de cristales de BLT dopados con Fe (Fe:Ti 0.25:2.75) preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas, dispersos en una dispersión no acuosa. La barra de escala de la imagen representa 100 nm.

20 La Figura 11 es un gráfico de líneas que muestra la distribución del tamaño de partícula de macropartículas de matriz polimérica hinchadas que contienen nanopartículas de BLT dopado con Fe (Fe:Ti 1:2 y Fe:Ti 0.25:2.75) preparadas de acuerdo con las presentes enseñanzas, expresadas como porcentaje en volumen.

25 La Figura 12 es una imagen STEM capturada usando un microscopio HR-SEM de macropartículas de matriz polimérica hinchadas que incluyen cristales de BLT dopados con Fe (Fe:Ti 0.25:2.75) preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas. La barra de escala de la imagen representa 200 nm.

La Figura 13 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia de dispersiones no acuosas que comprenden macropartículas de matriz polimérica hinchadas que incorporan nanopartículas BLT dopadas con Fe (Fe:Ti 1:2 y Fe:Ti 0.25:2.75) de acuerdo con las presentes enseñanzas.

Descripción detallada

30 La presente divulgación, en al menos algunas realizaciones, proporciona composiciones para la protección contra la radiación ultravioleta, usos de tales composiciones y métodos para preparar tales composiciones.

35 Las composiciones de protección UV divulgadas en este documento comprenden cristales de BLT dopados con Fe, que tienen la fórmula $\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_{(x)}\text{Ti}_{(3-y)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_{12}$, en donde x está entre 0.1 y 1.5; y en donde Y está entre 0 y 2, que cuando están presentes como partículas grandes (por ejemplo, dimensiones en cada una de las direcciones X, Y y Z sean superiores a 200 nanómetros (nm), lo que da como resultado, por ejemplo, un diámetro hidrodinámico de más de 200 nm medido por DLS) puede absorber eficazmente radiación que tiene longitudes de onda superiores a aproximadamente 400 nm. Por consiguiente, las composiciones que comprenden tales partículas grandes de cristales de BLT compuesto, estén o no sustituidas adicionalmente con átomos de hierro, pueden proporcionar protección contra la radiación ultravioleta que tiene longitudes de onda de hasta al menos 400 nm.

40 Sin embargo, en el caso en el que la composición de protección UV sea una composición de filtro solar que comprende cristales de BLT dopados, pero que también contiene partículas que absorben luz en longitudes de onda en el rango de 400-800 nm, el protector solar será visible en el usuario final debido a la absorción en el rango visible (> 400 nm).

45 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que, aunque se sabe que la reducción del tamaño de partícula de agentes absorbentes inorgánicos de UV conocidos a dimensiones de, por ejemplo, por debajo de 1 micrómetro (μm), típicamente por debajo de 100 nm (por ejemplo, reducción a dimensiones nanométricas) reduce significativamente la longitud de onda máxima de la luz, incluida la luz UV, que es absorbida eficazmente por las partículas, las composiciones de protección UV de acuerdo con las presentes enseñanzas que comprenden partículas de cristales de BLT dopados molidos al tamaño de nanopartículas todavía proporcionan una absorción sustancial de radiación UV de longitud de onda de 280 nm (o incluso una longitud de onda más corta) hasta aproximadamente 400 nm, proporcionando así una protección de amplio espectro contra la radiación tanto UVA como UVB, incluso en ausencia de agentes absorbentes de ultravioleta adicionales.

50 Por lo tanto, en algunas realizaciones, las composiciones de protección UV divulgadas en el presente documento, tal como las composiciones de filtro solar, comprenden cristales de BLT dopado en forma de partículas, que comprenden uno o más de dichos cristales, en los que al menos el 90% de las partículas son nanopartículas. En algunas

realizaciones, al menos el 95%, o al menos el 97.5% o al menos el 99% de las partículas, en términos de número o volumen de partículas, son nanopartículas. En algunas realizaciones, al menos una dimensión de las nanopartículas de cristal de BLT se expresa en términos del diámetro hidrodinámico medido mediante técnicas DLS.

5 En algunas realizaciones, la distribución acumulativa del tamaño de partículas en una muestra se evalúa en términos del número de partículas en la muestra (denotado D_N). En algunas realizaciones, la distribución acumulativa del tamaño de partículas en una muestra se evalúa en términos del volumen de partículas en la muestra (denotado D_V).

10 En algunas realizaciones, el diámetro máximo de las nanopartículas se evalúa para la distribución de la población medida en términos de número de partículas y porcentaje de las mismas. En algunas realizaciones, el diámetro máximo de las nanopartículas se evalúa para la distribución de la población medida en términos de volumen de muestra de partículas y porcentaje del mismo.

En algunas realizaciones, las nanopartículas de cristales de BLT dopadas son sustancialmente invisibles para el ojo humano, en particular cuando se aplican a la piel o cabello de un sujeto, o si se desea cuando se aplican a una superficie inanimada, debido a su pequeño tamaño.

15 En algunas realizaciones, las nanopartículas de cristales de BLT dopadas se mezclan en una composición coloreada y no necesitan ser sustancialmente transparentes y/o invisibles, por ejemplo, cuando se usan en un producto de maquillaje, tal como una base, que está ligeramente teñida, cuando se aplica a la piel de un sujeto, o cuando se usa en un tinte o pintura aplicable a superficies inanimadas.

20 De acuerdo con algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición protectora UV que comprende cristales de titanato de BLT dopados con Fe, siendo el nivel de dopado por átomos de hierro de tal manera que la relación de Ti:Fe puede estar entre 1:50 y 1:2, en particular entre 1:20 y 1:2.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición de protección UV que comprende cristales de BLT dopados para uso en la protección de la piel de un sujeto, tal como un sujeto humano, contra la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones proporcionando protección de amplio espectro contra la radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

25 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición de protección UV que comprende cristales de BLT dopados para uso en la protección del cabello de un sujeto, tal como un sujeto humano, contra la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones contra radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

30 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para proteger la piel de un sujeto contra la radiación ultravioleta, comprendiendo el método aplicar a la piel del sujeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV que comprende cristales de BLT dopados. En algunas de tales realizaciones, la composición de protección UV puede estar en forma de un producto para el cuidado de la piel adecuado para aplicación cutánea y/o al menos retención temporal sobre el mismo.

35 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para proteger el cabello de un sujeto contra la radiación ultravioleta, comprendiendo el método aplicar al cabello del sujeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV que comprende cristales de BLT dopados. En algunas de tales realizaciones, la composición de protección UV puede estar en forma de un producto para el cuidado del cabello adecuado para la aplicación del cabello y/o al menos retención temporal sobre el mismo.

40 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para proteger la superficie de un objeto inanimado contra la radiación ultravioleta, comprendiendo el método aplicar a la superficie del objeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV que comprende cristales de BLT dopados. En algunas de tales realizaciones, la composición de protección UV puede estar en forma de un producto de recubrimiento adecuado para aplicación a superficies inanimadas y/o al menos retención temporal sobre las mismas.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de cristales de BLT dopados en la fabricación de una composición para la protección de la piel de un sujeto contra la radiación ultravioleta.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de cristales de titanato de zinc dopados o no dopados en la fabricación de una composición para la protección del cabello de un sujeto contra la radiación ultravioleta.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de cristales de BLT dopados en la fabricación de una composición para la protección de superficies de un objeto contra la radiación ultravioleta.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para fabricar una composición de protección UV, que comprende combinar cristales de BLT dopados, como agente absorbente de ultravioleta, con otros ingredientes en relaciones y de una manera adecuada. para hacer una composición de protección UV como se describe en este documento.

5 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, los cristales de BLT están presentes en la composición a una concentración de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 40% en peso, desde aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 30% en peso, desde aproximadamente 0.1 % en peso a aproximadamente 20% en peso o desde aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 15% en peso de la composición final.

10 En algunas realizaciones, los cristales de BLT constituyen al menos 0.01% en peso, al menos 0.1% en peso, al menos 0.5% en peso, al menos 1% en peso, al menos 2% en peso, al menos 3% en peso, al menos 4% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 25% en peso, al menos 30% en peso, o al menos el 35% en peso de la composición. En algunas realizaciones, los cristales de BLT constituyen como máximo 40% en peso, como máximo 35% en peso, como máximo 30% en peso, como máximo 25% en peso, como máximo 20% en peso, como máximo 15% en peso, como máximo 10% en peso, como máximo 5% en peso, como máximo 4% en peso, como máximo 3% en peso, como máximo 2% en peso, como máximo 1% en peso, como máximo 0.5% en peso, o como máximo 0.1% en peso de la composición.

15 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, los cristales de BLT dopados están presentes en la composición como nanopartículas que tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 200 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen al menos una dimensión en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 200 nm, de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 150 nm, de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 nm, de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 80 nm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 nm, de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 nm, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 nm. En algunas realizaciones particulares, las nanopartículas tienen al menos una dimensión de aproximadamente 30 nm.

20 En algunas realizaciones, las dimensiones o rangos de dimensiones antes mencionados se aplican al menos al 95%, al menos al 97.5% o al menos al 99% de la población de nanopartículas.

25 En algunas realizaciones, la dimensión más pequeña antes mencionada de los cristales de BLT dopados se estima basándose en el diámetro hidrodinámico de las partículas medido mediante técnicas DLS. En algunas realizaciones, la distribución de la población de las partículas se expresa en términos de la distribución acumulativa del tamaño de partículas, de acuerdo con el número de partículas en una muestra. En algunas realizaciones, la distribución de la población de las partículas se expresa en términos de la distribución acumulativa del tamaño de partículas de un volumen de muestra de partículas.

30 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, la composición generalmente está desprovista y/o generalmente está libre de un agente orgánico absorbente de ultravioleta.

35 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, la composición generalmente está libre de un agente absorbente orgánico de ultravioleta, es decir la composición contiene menos de 5 % en peso de agentes absorbentes de UV orgánicos. En algunas realizaciones, la composición contiene menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso o menos de 1% en peso de agente absorbente de UV orgánico. En algunas realizaciones la composición está en gran parte libre de agentes absorbentes de UV orgánicos, es decir, la composición contiene menos de 0.5% en peso de agentes absorbentes de UV orgánicos. En algunas realizaciones la composición está sobre todo libre de agentes absorbentes de UV orgánicos, es decir, la composición contiene menos de 0.1% en peso de agentes absorbentes de UV orgánicos. En algunas realizaciones la composición está principalmente libre de agentes absorbentes de UV orgánicos, es decir, la composición contiene menos de 0.05% en peso de agentes absorbentes de UV orgánicos. En algunas realizaciones la composición está fundamentalmente libre de agentes absorbentes de UV orgánicos, es decir, la composición contiene menos de 0.01% en peso de agentes absorbentes de UV orgánicos. En algunas realizaciones de la composición, uso o método aquí divulgados, la composición generalmente carece de agentes absorbentes de UV orgánicos, está considerablemente desprovista de compuestos de agentes absorbentes de UV orgánicos, significativamente desprovista de agentes absorbentes de UV orgánicos, sustancialmente desprovista de agentes absorbentes de UV orgánicos, esencialmente desprovista de agentes absorbentes de UV orgánicos, sustancialmente desprovista de agentes absorbentes de UV orgánicos o desprovista de agentes absorbentes de UV orgánicos.

40 En algunas realizaciones de la composición, el uso o método divulgados en el presente documento, la composición generalmente carece y/o generalmente está libre de un agente absorbente inorgánico de ultravioleta adicional.

45 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, la composición generalmente está libre de un agente absorbente inorgánico de ultravioleta adicional, es decir, la composición contiene menos del 5% en peso de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales. En algunas realizaciones, la composición contiene menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso o menos de 1% en peso

- de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales. En algunas realizaciones la composición está en gran parte libre de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.5% en peso de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales. En algunas realizaciones la composición está sobre todo libre de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.1% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. En algunas realizaciones, la composición está principalmente libre de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.05% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. En algunas realizaciones, la composición está fundamentalmente libre de agentes absorbentes inorgánicos de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.01% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales.
- 5
- 10 En algunas realizaciones de la composición, uso o método aquí divulgados, la composición generalmente está desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales, considerablemente desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales, significativamente desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales, sustancialmente desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales, esencialmente adicional de agentes orgánicos absorbentes de UV, desprovistos sustancialmente de agentes absorbentes orgánicos de UV adicionales o desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales.
- 15
- En algunas realizaciones de la composición, uso o método descritos en el presente documento, los cristales de BLT dopados son el único agente absorbente de ultravioleta.
- En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, la composición comprende además partículas de metal de plata.
- 20 En algunas realizaciones, las partículas de metal de plata están presentes en la composición como nanopartículas. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 50 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 40 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen al menos una dimensión de hasta aproximadamente 30 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen al menos una dimensión en el
- 25
- En algunas realizaciones, las dimensiones o rangos de dimensiones anteriormente mencionados se aplican a por lo menos 90%, o por lo menos 95%, o por lo menos 97.5% o por lo menos 99% de la población de las nanopartículas de plata.
- 30 En algunas realizaciones, la antes mencionada al menos una dimensión de las nanopartículas de plata se calcula con base en el diámetro hidrodinámico de las partículas según se mide por técnicas de DLS. En algunas realizaciones, la distribución de la población de las partículas se expresa en términos de la distribución de tamaño de partícula acumulativa de acuerdo con el número de partículas en una muestra. En algunas realizaciones, la distribución de la población de las partículas se expresa en términos de la distribución de tamaño de partícula acumulativa de un volumen de muestra de partículas.
- 35 En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a concentración en el rango de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso de la composición total. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a una concentración en el rango de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 5% en peso, de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 5% en peso, o de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 2% en peso de la
- 40
- composición total. En algunas realizaciones preferidas, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a una concentración de aproximadamente 1% en peso o aproximadamente 2% en peso de la composición total.
- En algunas realizaciones, las partículas de plata constituyen al menos 0.01% en peso, al menos 0.1% en peso, al menos 0.5% en peso, al menos 1% en peso, al menos 2% en peso, al menos 3% en peso, al menos 4% en peso, al menos 5% en peso o al menos 10% en peso de la composición. En algunas realizaciones, las partículas de plata
- 45
- constituyen como máximo el 10% en peso, como máximo el 5% en peso, como máximo el 4% en peso, como máximo el 3% en peso, como máximo el 2% en peso, como máximo el 1% en peso, como máximo el 0.5% en peso, o como máximo el 0.1% en peso de la composición.
- 50 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en este documento, la composición de protección UV es una composición para uso humano o animal, formulada como una composición tópica. La composición tópica se puede proporcionar opcionalmente en una forma seleccionada del grupo que consiste en una crema, una emulsión, un gel, una loción, una espuma, una pasta y una pulverización. Si se desea, la composición tópica también se puede formular en cosméticos de maquillaje, por ejemplo, base, colorete, etc.
- En algunas realizaciones, la composición tópica comprende además un vehículo dermatológica o cosmética o farmacéuticamente aceptable.
- 55 En algunas realizaciones, la composición tópica comprende además uno o más aditivos o excipientes dermatológica o cosmética o farmacéuticamente aceptables, tales como como colorantes, conservadores, fragancias, humectantes, emolientes, emulsionantes, agentes impermeabilizantes, surfactantes, dispersantes, espesantes, modificadores de la

viscosidad, agentes antiespumantes, agentes acondicionadores, antioxidantes y similares. Tales aditivos o excipientes y las concentraciones a las que cada uno puede realizar de manera efectiva sus funciones respectivas, son conocidas por los expertos en la técnica pertinente y no necesitan más detalles.

En algunas realizaciones, la composición tópica es una composición de filtro solar.

5 En algunas realizaciones, la composición de protección UV está en forma de un recubrimiento que se puede aplicar a la superficie de un objeto inanimado. La composición de recubrimiento puede proporcionarse en una forma seleccionada del grupo que consiste en recubrimiento líquido, una emulsión, una crema, un gel, una pasta, y un aerosol.

10 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para la preparación de las composiciones divulgadas en este documento.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición de protección UV como se divulga en este documento, para uso en la protección de un sujeto, tal como un sujeto humano o un animal no humano, contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones que proporcionan protección de amplio espectro contra la radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

15 En algunas realizaciones, la composición se usa para proteger la piel de un sujeto, contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones proporciona protección de amplio espectro contra la radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

20 En algunas realizaciones, la composición se utiliza para proteger el cabello de un sujeto, tal como un sujeto humano, contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones contra los efectos nocivos de la radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

La piel puede ser la piel de la cara, de los brazos, de las piernas, del cuello del torso o de cualquier otra zona del cuerpo que pueda estar expuesta a la radiación UV.

25 En algunas realizaciones, la composición de filtro solar como se divulga en este documento se aplica a la piel del sujeto antes o durante la exposición a la radiación UV. En algunas realizaciones, la composición se vuelve a aplicar de manera intermitente, por ejemplo, cada 10 horas, cada 9 horas, cada 8 horas, cada 7 horas, cada 6 horas, cada 5 horas, cada 4 horas, cada 3 horas, cada 2 horas o cada hora, o cualquier valor intermedio, durante la exposición a la radiación UV.

30 En algunas realizaciones, la composición de protección UV es para proteger el cabello de un sujeto contra la radiación ultravioleta y se proporciona en una forma seleccionada del grupo que consiste en una crema, una emulsión, un gel, una loción, una espuma, una pasta y un aerosol. En algunas realizaciones, la composición se proporciona en forma de champú, acondicionador o mascarilla para el cabello.

35 En algunas realizaciones, la composición se formula para aplicarse al cabello, o se aplica al cabello, durante un período de tiempo fijo (tal como hasta 1 minuto, hasta 2 minutos, hasta 3 minutos, hasta 4 minutos o hasta 5 minutos, hasta 10 minutos, hasta 15 minutos, hasta 20 minutos, hasta 25 minutos o hasta 30 minutos) antes del enjuague. En algunas realizaciones, el acondicionador o la mascarilla para el cabello se formula para su aplicación al cabello, o se aplica al cabello sin enjuagar, de tal manera que el acondicionador o la mascarilla permanecen en el cabello.

40 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición de protección UV como se divulga en el presente documento, para uso en la protección de un objeto inanimado, contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones se proporciona protección de amplio espectro contra radiación tanto ultravioleta A como ultravioleta B.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para proteger la piel o el cabello de un sujeto contra el efecto nocivo de la radiación ultravioleta, comprendiendo el método aplicar a la piel y/o el cabello del sujeto una composición de filtro solar que comprende una matriz que comprende un polímero y un aceite; y partículas de cristales de BLT dopados, dispersos en la matriz.

45 0164] De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de una matriz que comprende un polímero y un aceite; y partículas de un agente protector de UV que comprende cristales de BLT dopados, dispersos en la matriz, en la fabricación de una composición para la protección de la piel y/o el cabello de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de una matriz que comprende un polímero y un aceite; y partículas de un agente protector de UV que comprende cristales de BLT dopados, dispersos en la matriz, en la fabricación de una composición para la protección de las superficies exteriores de un objeto inanimado contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta. La superficie exterior puede comprender la superficie de cualquier material poroso o no poroso, incluidos, pero no limitados a, vidrio, telas, cueros, maderas, cartones, metales, plásticos, cauchos, cerámicas y otros materiales estructurales.

ES 2 901 200 T3

La composición para la protección de objetos inanimados contra la radiación UV puede formularse en cualquier forma adecuada para aplicación a la superficie del objeto inanimado sobre el que se va a utilizar.

Ejemplos

Materiales y métodos

5 Materiales

Los siguientes materiales se adquirieron de Sigma Aldrich, EE. UU.:

| | |
|---|----------------|
| Bi ₂ O ₃ (99.9% puro) | CAS 1304-76-3 |
| Fe ₂ O ₃ (99% puro) | CAS 1309-37-1 |
| La ₂ O ₃ (99.9% puro) | CAS 1312-81-8 |
| Base de ácido poliacrílico sódico (PAA) | CAS 9003-04-7 |
| TiO ₂ (99% puro) | CAS 13463-67-7 |

Los medios de molienda, a saber, perlas de Zirconia que tienen un diámetro promedio de 2 mm, se adquirieron en Pingxiang Lier Ceramic Co., China.

10 Equipo

Microscopio electrónico de barrido de alta resolución HSEM/TEM Magellan XHR 400L FE-SEM de Nanolab Technologies, Albany, Nueva York, E.U.A.

Difractómetro de rayos X de alta resolución XRD Rigaku SmartLab® con radiación de Cu generada a 40 kV y 30 mA (CuKα = 1.542 Å) como fuente de rayos X.

15 Analizadores de tamaño de partículas (dispersión dinámica de luz) Zen 3600 Zetasizer (para partículas en el rango de hasta aproximadamente 10 μm) y Mastersizer 2000 (para partículas en el rango de 0.02 μm a 2000 μm) de Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido

Horno, Vulcan-Hart 3-1750 horno de caja programable multi-etapas.

Baño de agua circulante a temperatura controlada, BL-30L 9 litros 1/3HP de MRC, Hampstead, Londres, Reino Unido.

20 Molino Triturador Modelo HD-01 Attritor de Union Process®, Inc., Akron, Ohio, E.U.A.

Balance Analítico XSE de Mettler -Toledo International Inc., Columbus, Ohio, E.U.A.

Triturador de Mortero pulverisette 2 de Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Alemania.

Mezclador planetario doble de Charles Ross & Son Company, Hauppauge, Nueva York, E.U.A.

Ejemplo 1: preparación de cristales de BLT

25 Cristales de BLT que tienen la fórmula Bi_(4-x)La_(x)Ti_(3-y)Fe_(y)O₁₂ como agente absorbente de ultravioleta, en donde x está entre 0.1 y 1.5; y en donde y está entre 0 y 2 se prepararon mediante un método de solución sólida. Los cristales dopados con Fe incluían cinco relaciones molares diferentes de Fe a Ti, como sigue: 0.0625:2.9375, 0.125:2.875, 0.25:2.75, 1:2 or 1.5:1.5.

30 En este proceso, los óxidos metálicos constituyentes se mezclaron juntos en forma de polvo para obtener la cantidad estequiométrica deseada. Bi₂O₃, que tiene un PM de 465.96 g/mol, La₂O₃ que tiene un PM de 325.82 g/mol, TiO₂ que tiene un PM de 79.87 g/mol se mezclaron en la proporción deseada de modo que los polvos de BLTO combinados ascendieron a aproximadamente 200 gramos. Cuando se deseaba, se añadió Fe₂O₃ con un PM de 159.69 g/mol mientras se reducía la cantidad de dióxido de titanio, seleccionándose la cantidad de óxido férrico para proporcionar la relación de dopaje requerida. La combinación de óxidos metálicos, que en el caso del dopaje de hierro pretendido puede denominarse polvos de BLTO-Fe, ascendió igualmente a aproximadamente 200 gramos.

35 Todos los materiales se pesaron utilizando una balanza analítica (Mettler Toledo, EE. UU.).

A continuación, los polvos de los óxidos constituyentes se mezclaron durante aproximadamente 10 minutos a 70 rpm a temperatura ambiente en una trituradora de mortero Pulverisette 2 (Fritsch, Alemania), para obtener polvos mezclados homogéneamente (BLTO o BLTO-Fe, según corresponda). Los polvos mezclados se transfirieron a un crisol de alúmina de 500 ml y se sinterizaron o calcinaron calentando en un horno de cerámica a una tasa de 40 °C por minuto hasta que la temperatura alcanzó los 1000 °C, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas, permitiendo la formación de los cristales de BLT dopados o no dopados deseados. Se cree que en tales condiciones, los átomos de hierro pueden sustituir a los átomos de titanio en la estructura ortorrómbica del BLT para proporcionar dopaje sin romper la simetría cristalográfica.

Después de 24 horas a 1000°C, las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente (alrededor de 23°C), momento en el que se volvieron a triturar hasta obtener un polvo homogéneo durante aproximadamente 10 minutos a 70 rpm mediante la trituradora de mortero Pulverisette 2.

Los polvos de cristales de BLT dopados preparados como se describe anteriormente se usaron o analizaron "como tal" en forma gruesa, o se redujeron de tamaño adicionalmente y se usaron y analizaron en forma de nanopartículas, como se describe en los siguientes ejemplos. Debe entenderse que el material grueso se molió manualmente con un mortero y pistilo para disociar cualquier aglomerado grueso que pudiera estar presente en los polvos resultantes, con el fin de eliminar grumos gruesos de partículas. En tamaño a granel, los compuestos de BLT mostraban un tono amarillo pálido si no estaban dopados y un tinte rojizo si estaban dopados, dependiendo la intensidad del color del grado de dopado con hierro.

Ejemplo 2: Determinación de la estructura cristalina

La estructura cristalina de los cristales de BLT dopados para una sustitución de Fe:Ti de 0.25: 2.75 como se preparó anteriormente se determinó mediante XRD en polvo usando un difractómetro de rayos X Rigaku TTRAX-III. La fuente de rayos X (ánodo de Cu) se hizo funcionar a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA en muestras de polvo empaquetadas. Los datos se recogieron en el modo de escaneo de detector continuo a un tamaño de paso de 0.02°/paso. Se recogieron difractogramas en el rango de 2 θ de 10° a 65°. Los resultados se muestran en la Figura 1, en donde el patrón de cristales de BLT sin dopar se muestra como una línea continua, mientras que el de los cristales de BLT dopados con Fe:Ti 0.25:2.75 se muestra como una línea de puntos. Para ambos materiales, se observa un pico predominante alrededor de 2 θ de aproximadamente 30° y el dopaje no afectó significativamente a los picos cristalinos característicos de los cristales de BLT.

Ejemplo 3: Determinación de la absorbancia en polvo

La correlación de absorbancia de los polvos gruesos en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm se calculó utilizando un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis con un detector de esfera integrado (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE. UU.).

En resumen, la absorbancia de las muestras se estimó cualitativamente restando la cantidad de luz reflejada de la muestra de polvo, recolectada por el detector de esfera integrado del espectrofotómetro, de la cantidad de luz reflejada desde una superficie blanca (que refleja toda la luz incidente). Dado que se desconoce el grado de penetración de la luz en las muestras y el grado de dispersión de la muestra, esta medición proporciona un perfil de absorbancia de la muestra en lugar de una verdadera medición cuantitativa.

Los resultados, que muestran la correlación con la absorbancia en función de la longitud de onda, determinada por la medición de la reflexión difusa recopilada por el método de esfera integrada, se presentan en las Figuras 2 y 3.

La Figura 2 muestra la absorbancia de los cristales de BLT dopados (Fe:Ti 1:2) o no dopados, obtenidos siguiendo el método de sinterización del Ejemplo 1, en comparación con su respectiva mezcla de óxidos metálicos constituyentes. Como se ve en la figura, los materiales sinterizados difieren de la mezcla inicial de componentes. Mientras que las mezclas de constituyentes exhiben variaciones "escalonadas" en la absorbancia, cada escalón atribuible predominantemente a uno u otro de los constituyentes individuales, los cristales formados exhiben curvas de variación mucho más suaves. Los cristales de BLT sin dopar muestran una absorbancia UV relativamente constante de aproximadamente 0.84 desde 200 nm hasta aproximadamente 350 nm, con una disminución relativamente uniforme hasta aproximadamente 550 nm y con una absorbancia todavía relativamente alta de aproximadamente 0.56 a 400 nm, esta absorbancia representa aproximadamente el 67% de el valor de meseta inicial de aproximadamente 0.84. Los cristales de BLT dopados (Fe:Ti 1:2) muestran una absorbancia UV relativamente constante de aproximadamente 0.90 desde 200 nm hasta aproximadamente 415 nm, lo que sugiere que el BLT dopado con Fe puede proporcionar un rango más amplio de protección UV.

La Figura 3 muestra el impacto de diversos grados de dopaje en la absorbancia de los cristales de BLT, habiéndose preparado todos estos polvos gruesos de acuerdo con el Ejemplo 1. Como se ve en la figura, donde solo se muestra una parte de las muestras de cristal de BLT dopadas para mayor claridad, el cuanto mayor sea el grado de dopaje en el rango ensayado, mayor será la absorbancia de "meseta" inicial y/o más amplio el rango de UV sobre el cual tales materiales absorben significativamente la radiación. Mientras que el BLT sin dopar muestra una absorbancia UV relativamente constante de aproximadamente 0.84 desde 200 nm hasta aproximadamente 350 nm, su variante dopada Fe: Ti 0.0625:2.9375 muestra una absorbancia media aproximada de 0.82 desde 200 nm hasta aproximadamente 380

nm, mientras que la variante dopada con Fe:Ti 0.125:2.875 muestra una absorbancia media de aproximadamente 0.88 desde 200 nm hasta aproximadamente 380 nm y la variante dopada con Fe:Ti 1.5:1.5 presenta una absorbancia promedio de aproximadamente 0.91 desde 200 nm hasta aproximadamente 430 nm.

Ejemplo 4: Preparación de nanopartículas

5 Se prepararon nanopartículas de cristales de BLT dopados o no dopados, así como sus respectivos constituyentes y mezclas de los mismos cuando se deseaba, a partir de las muestras molidas obtenidas en el Ejemplo 1 o de sus polvos de reserva. Generalmente, todas estas muestras o polvos de reserva contenían partículas que tenían un tamaño superior a aproximadamente 5 micrómetros (μm) y pueden denominarse en lo sucesivo materiales gruesos. Los polvos gruesos se molieron en un molino Attritor (HD-01 de Union Process®) usando un tamaño de lote de 200 g con carga de sólidos al 10% (20 g) como sigue.

10 Todos los materiales se pesaron utilizando una balanza analítica (XSE de Mettler Toledo). Se pesaron 20 g de dispersante PAA y se dispersaron en aproximadamente 100 ml de agua desionizada. Se pesaron 20 g de polvo grueso y se introdujeron en el líquido que contenía dispersante para proporcionar una relación de dispersante a material inorgánico de 1:1 produciendo una suspensión del material inorgánico. Se añadió agua hasta completar el tamaño del lote hasta 200 g, constituyendo los sólidos aproximadamente el 10% en peso de la muestra.

15 La suspensión acuosa de material inorgánico se colocó luego en un recipiente de zirconia con 2300 g de perlas de molienda de zirconia de 2 mm de diámetro. El recipiente se colocó en el molino de trituración y el molino de trituración se activó a 700 rpm durante aproximadamente 75 horas a 25°C.

20 El diámetro hidrodinámico de las nanopartículas obtenidas por este método se determinó mediante Dispersión Dinámica de Luz, utilizando un Zetasizer Zen 3600 de Malvern Instruments Ltd. (Malvern, Reino Unido). Una muestra de las nanopartículas molidas se diluyó adicionalmente en agua desionizada para formar una suspensión que tenía una concentración de sólidos de aproximadamente 0.5% en peso.

Se presentan resultados representativos, que muestran el porcentaje de número de partículas de cristal de BLT dopadas y no dopadas, que tienen diámetros hidrodinámicos en el rango de 1-100 nm en la Figura 4.

25 Como se muestra en la figura, las partículas de material inorgánico en suspensión tenían diámetros hidrodinámicos de hasta aproximadamente 100 nm. La mayoría de las partículas de cristal de BLT dopadas y no dopadas tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 15 nm y hasta aproximadamente 60 nm o 50 nm. El pico predominante de BLT sin dopar fue de alrededor de aproximadamente 26 nm, mientras que las dos variantes dopadas con Fe mostraron picos similares a aproximadamente 28 nm para Fe:Ti 0.25:2.75 y aproximadamente 24 nm para Fe:Ti 1:2. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas preparadas como se describe en este documento, es decir, el diámetro hidrodinámico máximo de un porcentaje de la población, se proporciona en la Tabla 1 a continuación, en términos de porcentaje del número de partículas.

Tabla 1

| Material | Diámetro hidrodinámico máximo (nm) | | | | |
|----------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 50.0% | 90.0% | 95.0% | 97.5% | 99.0% |
| BLT no dopado Fe:Ti 0:3 | 25.6 | 37.0 | 43.1 | 53.0 | 72.0 |
| BLT dopado Fe:Ti 0.25:2.75 | 28.0 | 34.0 | 37.7 | 44.9 | 64.6 |
| BLT dopado Fe:Ti 1:2 | 24.0 | 33.0 | 36.5 | 43.0 | 68.3 |

35 Como puede verse en la tabla anterior, al menos el 99% de las nanopartículas de cristales de BLT dopados o no dopados preparados y de tamaño reducido de acuerdo con las presentes enseñanzas tienen una dimensión de 100 nm como máximo.

Ejemplo 5: Absorbancia de nanopartículas de cristal suspendidas

40 Se midió la absorbancia de las nanopartículas de cristal de BLT dopados y no dopados preparados de acuerdo con el Ejemplo 4 en el rango de longitud de onda de 200-800 nm usando un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis con cubeta de cuarzo (paso de luz de 10 mm). Las muestras se diluyeron en el vehículo en el que se molieron los materiales inorgánicos (es decir, con agua desionizada que contenía un 20% en peso de PAA) para proporcionar cualquier concentración de sólidos predeterminada deseada (por ejemplo, 0.125% en peso, 0.25% en peso y 0.5% en peso). Los resultados se presentan en las Figuras 5 y 6. Por conveniencia, debe recordarse que un valor de absorbancia de

1 indica un bloqueo de UV de al menos aproximadamente un 90%, mientras que un valor de absorbancia de 2 indica un bloqueo de hasta el 99% de la radiación.

En la Figura 5, se muestra la absorbancia en el rango de longitud de onda de 280-400 nm para nanopartículas de BLT sin dopar a concentraciones crecientes en comparación con una muestra comercial (composición de protector solar Skingard® de Careline®) y con un control nanoparticulado que consiste en 0.5% en peso de ZnO preparado por un método similar y que tiene un D_{N50} de aproximadamente 25 nm. Como puede verse en la figura, el óxido de zinc de control y la muestra comercial mostraron una caída más pronunciada de la absorbancia que el presente material compuesto. Los cristales de BLT sin dopar mostraron una absorbancia muy significativa hasta al menos 400 nm en todas las concentraciones probadas. Mientras que a 400 nm la absorbancia proporcionada por el 0.5% en peso de ZnO era de solo aproximadamente 0.27, el BLT sin dopar mostró a esta misma longitud de onda una absorbancia de aproximadamente 0.74, 1.47 y 2.66 para composiciones que contenían concentraciones sólidas de 0.125% en peso, 0.25% en peso y 0.5% en peso, respectivamente. Por tanto, a la misma concentración de 0.5% en peso que el control de óxido de zinc, los cristales de BLT preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas mostraron un valor diez veces mayor, lo que indica una diferencia mucho más significativa en la eficiencia de absorbancia. Además, puede verse que el aumento de la concentración de BLT en el rango probado dio como resultado una ampliación de los rangos de longitudes de onda en las que el compuesto proporcionaba absorbancia de radiación.

Dado que el 0.125% en peso de BLT sin dopar ya proporciona una absorbancia significativa de aproximadamente 0.74 a 400 nm, la absorbancia de los cristales de BLT dopados con Fe (Fe:Ti 0.25:2.75 y Fe:Ti 1:2) se muestra en la Figura 6 sólo en esta concentración. Como puede verse en la figura, un mayor nivel de sustitución de átomos de titanio reemplazados por átomos de hierro condujo a una absorbancia en un espectro más amplio y/o una mayor absorbancia en cualquier longitud de onda particular dentro del rango de eficiencia. Por ejemplo, mientras que el 0.125% en peso de BLT sin dopar proporcionó una absorbancia de aproximadamente 0.74 a 400 nm, la misma concentración de BLT dopado con Fe (Fe:Ti 0.25:2.75 y Fe:Ti 1:2) respectivamente mostró una absorbancia de 1.06 y 1.95.

También se probaron concentraciones más altas de nanopartículas de BLT dopado con Fe y mostraron un patrón similar al de BLT sin sustituir, es decir, en el rango probado, una concentración más alta de material condujo a un rango más amplio de longitud de onda con una absorbancia eficiente.

Ejemplo 6: Estudios de microscopio electrónico de barrido

Las nanopartículas de cristal de BLT dopadas y no dopadas también se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (HR-SEM) utilizando Magellan™ 400 HSEM/TEM de Nanolab Technologies.

La Figura 7A muestra una imagen de nanopartículas de cristal de BLT sin dopar, en donde la Figura 7B muestra una imagen de nanopartículas de cristal de BLT dopadas con Fe (Fe:Ti 1:2).

Ejemplo 7: Determinación de la longitud de onda crítica

Con base en los espectros de absorbancia determinados de acuerdo con los Ejemplos anteriores, se calculó la longitud de onda crítica para los cristales de BLT no dopados y para dos variantes dopadas con Fe, todas medidas a una concentración de nanopartículas de 0.5% en peso y 0.125% en peso. Una suspensión de nanopartículas de óxido de zinc al 0.5% en peso sirvió como control.

En resumen, para cuantificar la amplitud de la protección UV, la absorbancia de la composición de filtro solar se integró de 290 nm a 400 nm, alcanzando la suma que define el 100% de la absorbancia total de la composición de protección UV en la región UV. La longitud de onda a la cual la absorbancia sumada alcanza el 90% de absorbancia se determinó como la "longitud de onda crítica" que proporcionó una medida de la amplitud de la protección UV.

La longitud de onda crítica λ_c se definió de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\int_{290}^{\lambda_c} \lg[1/T(\lambda)]d\lambda = 0.9 \cdot \int_{290}^{400} \lg[1/T(\lambda)]d\lambda$$

en donde:

λ_c es la longitud de onda crítica;

T(λ) es la transmitancia media para cada longitud de onda; y

D λ es el intervalo de longitud de onda entre mediciones.

Las longitudes de onda críticas calculadas se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

| | Longitud de onda crítica (nm) | |
|------------------------|-------------------------------|--------------|
| Material inorgánico | 0.125 % en peso | 0.5% en peso |
| BLT no dopado | 370 | 390 |
| BLT-Fe Fe:Ti 0.25:2.75 | 374 | 393 |
| BLT-Fe Fe:Ti 1:2 | 378 | 397 |
| ZnO Control | No disponible | 362 |

5 Como puede verse en la tabla anterior, de acuerdo con el Método de Longitud de Onda Crítica, las nanopartículas de cristal de BLT no dopadas y dopadas con Fe pueden clasificarse como que brindan protección de amplio espectro (es decir, que tienen una longitud de onda crítica de 370 nm o más) a concentraciones tan bajas como 0.125% en peso y 0.5 % en peso. Tales resultados son superiores a los logrados por la suspensión de control que consiste en nanopartículas de ZnO que tienen una distribución de tamaño de partícula similar que incluso cuando se probó a la concentración más alta de 0.5% en peso.

Ejemplo 8: Preparación de una composición que comprende matriz polimérica y cristales de BLT.

10 Las nanopartículas de cristales de BLT dopadas o no dopadas preparados de acuerdo con las presentes enseñanzas y los ejemplos anteriores pueden procesarse adicionalmente para que sean integradas o inmovilizadas dentro de una matriz polimérica. El presente Solicitante describe métodos y polímeros adecuados en la publicación PCT No. WO 2017/013633. En particular, el Ejemplo 2 de la referencia proporciona la preparación de una matriz polimérica, mientras que el Ejemplo 3 enseña cómo mezclar tal matriz con nanopartículas y cómo procesar adicionalmente tal mezcla para obtener partículas integradas en polímero.

15 Ejemplo 9: Preparación de una composición que comprende cristales de BLT en laca para madera

20 Las nanopartículas de cristal de BLT dopadas y no dopadas se diluyen en una laca para madera transparente (Tambour Clear Glossy Lacquer for Wood No. 8, Cat. No. 149-001) hasta una concentración de partículas del 1% en peso de la composición total de laca. Las mezclas resultantes se someten a sonicación durante 30 segundos usando una punta Misonix Sonicator (Misonix, Inc.) a una amplitud de 100, 15 W. Las dispersiones de laca sometidas a sonicación se aplican sobre un portaobjetos de vidrio microscópico con un espesor inicial de aproximadamente 100 μm (usando espaciadores de 100 μm de espesor y una varilla niveladora). Los portaobjetos recubiertos con laca se dejan secar durante al menos 12 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) dando como resultado una capa seca de muestra de aproximadamente 5 μm . La laca desprovista de nanopartículas añadidas sirve como control. La absorbancia de las capas secas de laca en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm se evalúa utilizando un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis.

25 Ejemplo 10: Composiciones no acuosas que comprenden cristales de BLT dopados

Los cristales de BLT dopados con Fe se prepararon como se describe en los Ejemplos 1 a 3.

Preparación de nanopartículas

30 Se prepararon nanopartículas de cristales de BLT dopados a partir de las muestras molidas obtenidas en el Ejemplo 1. Generalmente, todas estas muestras contenían partículas que tenían un tamaño superior a aproximadamente 5 micrómetros (μm) y pueden denominarse en lo sucesivo materiales gruesos. Los polvos gruesos se trituraron en un molino Attritor (HD-01 de Union Process®) usando un tamaño de lote de 300 g con carga de sólidos al 10% (30 g) como sigue.

35 Todos los materiales se pesaron utilizando una balanza analítica (XSE de Mettler Toledo). Se pesaron 30 g de dispersante de ácido polihidroxisteárico (disponible comercialmente de Innospec Performance Chemicals como Dispersun DSP-OL100 o Dispersun DSP-OL300) y se dispersaron en aproximadamente 100 ml de Isopar™ L de ExxonMobil Chemicals o benzoato de alquilo C12-C15 (disponible comercialmente de Phoenix Chemical como Pelemol® 256). Se pesaron 30 g de polvo grueso de BLT dopado con Fe y se introdujeron en el líquido que contenía el dispersante para proporcionar una relación en peso de dispersante a material inorgánico por peso de 1:1 produciendo una suspensión del material inorgánico. Se añadió Isopar™ L o benzoato de alquilo C12-C15 hasta completar el tamaño de lote a 300 g, constituyendo los sólidos aproximadamente el 10% en peso de la muestra.

40

La suspensión aceitosa de material inorgánico se colocó luego en un recipiente de zirconia con 2300 g de perlas de molienda de zirconia de 2 mm de diámetro. El recipiente se colocó en el molino de trituración y el molino de trituración se activó a 700 rpm durante aproximadamente 75 horas a 25 °C.

5 El diámetro hidrodinámico de las partículas molidas se determinó mediante dispersión dinámica de la luz, utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern Nano ZS Zetasizer. Una muestra de las nanopartículas molidas se diluyó adicionalmente en Isopar® L para formar una suspensión que tenía una concentración inorgánica sólida de aproximadamente 0.1% en peso por el bien de tales mediciones. En la Figura 8 se presentan resultados representativos, que muestran los diámetros hidrodinámicos de partículas BLT dopadas con Fe, con dopaje Fe:Ti de 1:2 o 0.25:2.75, expresados en términos de porcentaje del número de partículas en el rango de 10-1.000 nm. La muestra que incluye el BLT dopado a Fe:Ti de 1:2 está representada por la dispersión preparada con DSP-OL300 en Isopar® L, mientras que la muestra que incluye el BLT dopado a Fe:Ti de 0.25:2.75 está representada por la dispersión preparada usando DSP-OL100 en benzoato de alquilo C12-C15. Otras dispersiones que usaban combinaciones alternativas de dispersantes y vehículos no acuosos/aceitosos dieron distribuciones similares. No se observaron picos fuera del rango presentado.

10

15 Como se muestra en la Figura 8, las partículas molidas de cristales inorgánicos sólidos en suspensiones no acuosas tenían diámetros hidrodinámicos de hasta aproximadamente 500 nm. La mayoría de las nanopartículas BLT dopadas con Fe:Ti a 0.25:2.75 tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 40 nm y hasta aproximadamente 300 nm, con un pico predominante de aproximadamente 70 nm. La mayoría de las partículas de BLT dopadas con Fe:Ti a 1:2 tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 60 nm y hasta aproximadamente 500 nm, con un pico predominante alrededor de aproximadamente 110 nm. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas preparadas como se describe en este documento, es decir, el diámetro hidrodinámico máximo de un porcentaje de la población, se proporcionan en la Tabla 3 a continuación, en términos de porcentaje del número de partículas.

20

Tabla 3

| Material | Diámetro hidrodinámico máximo | | |
|----------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| | D _N 10 | D _N 50 | D _N 90 |
| BLT 1:10 | 58.0 nm | 79.5 nm | 138.0 nm |
| BLT 1:2 | 84.3 nm | 128.0 nm | 256.0 nm |

25 Como las mediciones de dispersión dinámica de luz anteriores, que asumen, por el bien de los cálculos de diámetro hidrodinámico, que las partículas son esferas perfectas tienden a sobreestimar el tamaño real de las partículas, en particular si no son esféricas, el tamaño de las partículas de BLT dopadas con Fe se evaluó adicionalmente mediante microscopía STEM. La Figura 9 y la Figura 10 son imágenes STEM de partículas de BLT dopadas con Fe, que tienen una relación de dopaje Fe:Ti de 1:2 y 0.25:2.75, respectivamente. Se puede ver en las imágenes que el tamaño real de las nanopartículas es inferior a 100 nm para ambos tipos de nanopartículas de BLT dopadas con Fe en las dispersiones no acuosas.

30

Ejemplo 11: Preparación de una composición que comprende de macropartículas y nanopartículas de matriz polimérica hinchadas de agente protector UV

35 Se mezclaron 2 porciones en peso de una matriz polimérica hinchada (que consiste en Nucrel® 699 e Isopar™ L), preparada como se describe en el Ejemplo 3 del documento WO 2017/013633 del mismo solicitante, con 1 porción en peso de dispersiones no acuosas que contenían 10% en peso de nanopartículas inorgánicas de agentes protectores de UV, BLT dopado con Fe que tiene una relación Fe:Ti de 1:2 o 0.25:2.75, preparadas como se describe en el Ejemplo 10. Las dispersiones de aceite utilizadas aquí son las que sirvieron para las medidas ilustradas en Figura 8. Se añadieron 60-80 g de Isopar™ L a la mezcla de matriz polimérica hinchada y nanopartículas inorgánicas dispersas en aceite de BLT dopado con Fe para dar un peso final de 200 g.

40

Se colocaron 200 g de la mezcla resultante en un recipiente de zirconia, se añadieron al recipiente 2,500 g de perlas de zirconia de aproximadamente 2.38 mm (3/32") de diámetro y se colocó el recipiente en el molino de trituración. La temperatura del recipiente se mantuvo a 25 °C mientras que el molino se fijó para moler el contenido del recipiente a 700 rpm durante 12 horas dando como resultado una composición de acuerdo con las enseñanzas de este documento que comprende nanopartículas inorgánicas de agente protector UV dispersas e incorporadas en la macropartículas de matriz polimérica hinchadas.

45

Los diámetros hidrodinámicos de las macropartículas resultantes de matriz polimérica hinchada se determinaron usando Malvern Mastersizer 2000. El porcentaje (por volumen) de macropartículas de polímero que que integran las

nanopartículas dopadas con BLT-Fe se presentan en la Figura 11 en el rango de 1-100 μm . No se observaron picos fuera del rango presentado. El análisis microscópico STEM realizado usando HR-SEM confirmó que las nanopartículas protectoras de UV de BLT dopado con Fe se incorporaron dentro de las macropartículas poliméricas, como se puede ver en la Figura 12 que ilustra la integración de nanopartículas de BLT dopadas con Fe en una relación Fe:Ti de 0.25:2.75.

5

Se midió la absorbancia de las dispersiones no acuosas de las lociones compuestas de BLT dopadas con Fe e integradas en polímero como se describe en el Ejemplo 3 con las siguientes modificaciones. Las dispersiones se extendieron entre dos portaobjetos de cuarzo (76.2 x 25.4 x 1.0 mm) y se evaluó su absorbancia en el rango de longitud de onda de 200-800 nm usando un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis. Los resultados se presentan en la Figura 13.

10 Ambas dispersiones que contenían como máximo aproximadamente 2% en peso de BLT dopado con Fe absorbieron significativamente UV en el rango de hasta 400 nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición protectora de UV que comprende uno o más cristales de Titanato de Bismuto modificado con Lantano (BLT), cada uno de los cuales tiene independientemente la fórmula química $\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_{(x)}\text{Ti}_{(3-y)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_{12}$ como un agente absorbente de ultravioleta, en donde x está entre 0.1 y 1.5; y en donde y está entre > 0 y 2, en donde los cristales de BLT están en forma de nanopartículas que consisten en uno o más de dichos cristales, teniendo al menos el 50% del número total de dichas nanopartículas al menos una dimensión de hasta 200 nm.
2. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1, en donde x está entre 0.5 y 1.0, de manera adecuada en donde x está entre 0.7 y 0.8.
3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde y está entre 0.01 y 1.8.
- 10 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 3, en donde una relación molar de Fe a Ti se selecciona de (0.0625 y 2.9375), (0.125 y 2.875), (0.25 y 2.75), (1 y 2) y (1.5 y 1.5).
- 15 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 4, en donde al menos el 90% del número total de dichas nanopartículas tiene al menos una dimensión de hasta aproximadamente 200 nm, hasta aproximadamente 150 nm, o hasta aproximadamente 100 nm, consistiendo dichas nanopartículas opcionalmente de cristales que tienen la misma fórmula química.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 5, en donde uno o más cristales de BLT están presentes en la composición en forma de nanopartículas en una concentración en el rango de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 40% en peso de la composición total.
- 20 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 6, en donde dichas nanopartículas de dichos uno o más cristales de BLT se dispersan con un dispersante en una matriz polimérica que comprende además un polímero termoplástico hinchado con un aceite.
- 25 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, dicha matriz polimérica está en forma de escamas de matriz polimérica en donde cada escama de dichas escamas de matriz polimérica tiene una longitud de escama (Lf), una anchura de escama (Wf) y un espesor de escama (Tf), teniendo dichas escamas de matriz polimérica una relación de aspecto de escamas adimensional (Rf) definida por: $Rf = (Lf \cdot Wf)/(Tf)^2$, en donde, con respecto a un grupo representativo de al menos diez escamas de matriz polimérica, un Rf promedio es al menos 5; y en donde las nanopartículas dentro de dicho grupo representativo tienen un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 100 nm.
- 30 9. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde el dispersante adaptado para dispersar las nanopartículas de cristales de BLT dentro de dicha matriz polimérica tiene un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de como máximo 9, generalmente como máximo 6, de manera adecuada como máximo 4, y de manera más adecuada como máximo 3.
- 35 10. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 7 a la reivindicación 9, en donde el polímero termoplástico en la matriz polimérica comprende al menos un polímero de etileno-acrílico (EAA), polímero de etileno-metacrílico (EMMA), polímero de etil vinil acetato (EVA), o combinaciones de los mismos.
- 40 11. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 10, en donde el espectro de absorción de la composición tiene una longitud de onda crítica de al menos 370 nm.
- 45 12. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 11, en donde el área bajo la curva (AUC) formada por la absorción de UV de uno o más cristales de BLT en función de la longitud de onda en el rango de 280 nm a 400 nm ($AUC_{280-400}$) es al menos el 75%, al menos el 85% o al menos el 95% del AUC formado por los mismos cristales a la misma concentración en el rango de 280 nm a 700 nm ($AUC_{280-700}$).
- 50 13. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 12, formulada como uno de los siguientes: (a) una composición para el cuidado de la piel para aplicación a la piel humana o de un animal no humano; (b) una composición para el cuidado del cabello para aplicación al cabello humano o de animales no humanos; o (c) una composición de recubrimiento para aplicación a una superficie inanimada.
14. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 13, para proteger el cabello de un sujeto o para proteger un objeto inanimado contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en particular proteger contra la radiación ultravioleta A y la radiación ultravioleta B.
15. La composición de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 13 para uso en la protección de la piel de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en particular la protección contra la radiación ultravioleta A y la radiación ultravioleta B.

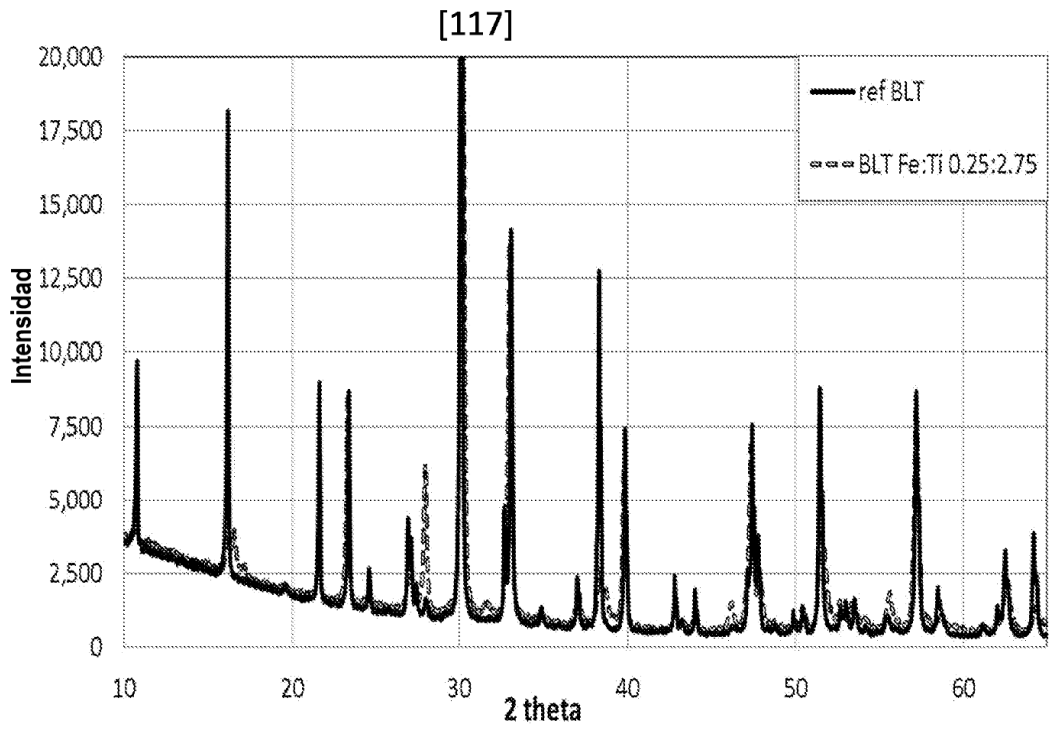


FIG. 1

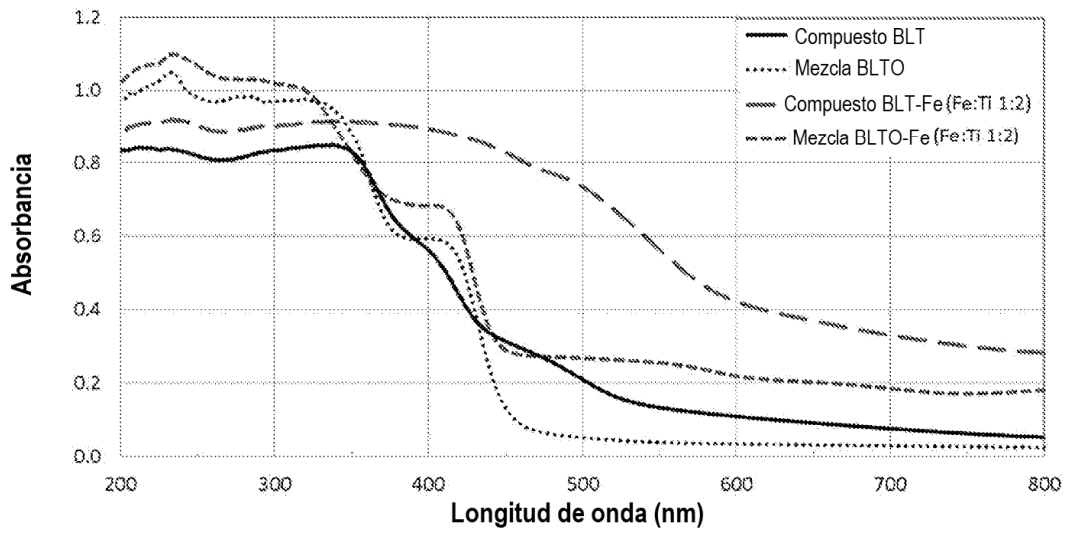


FIG. 2

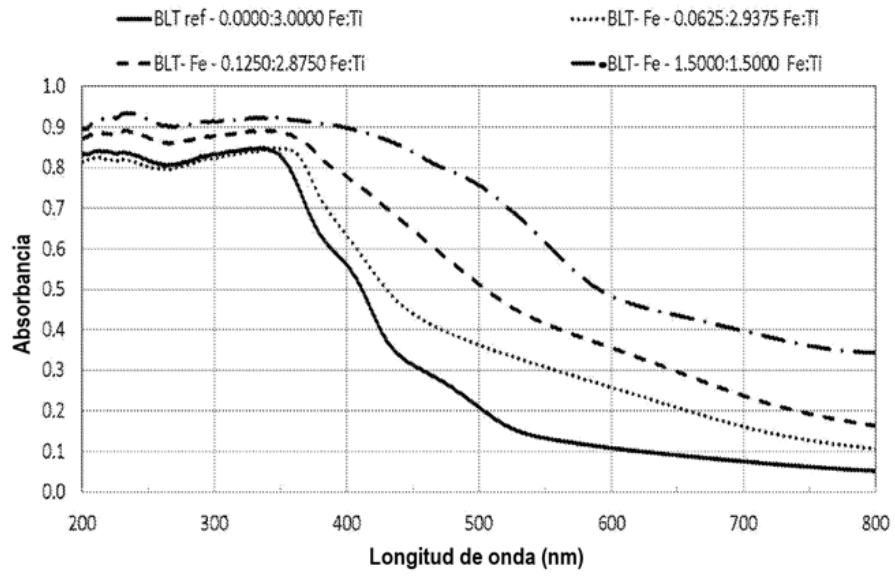


FIG. 3

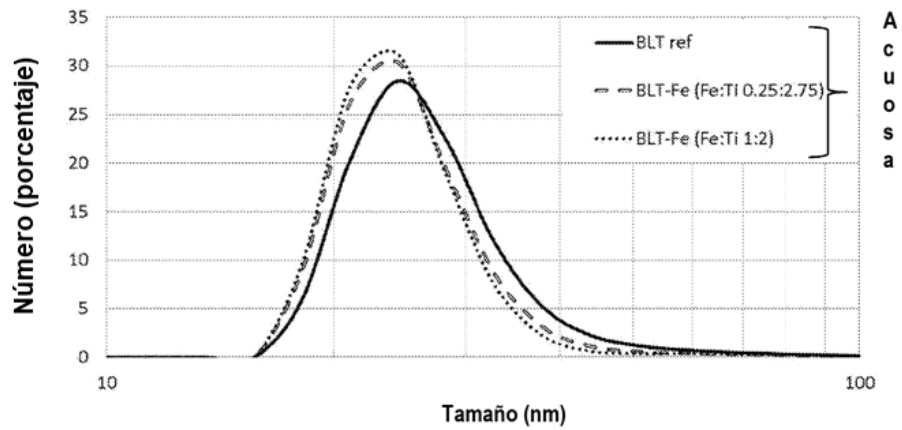


FIG. 4

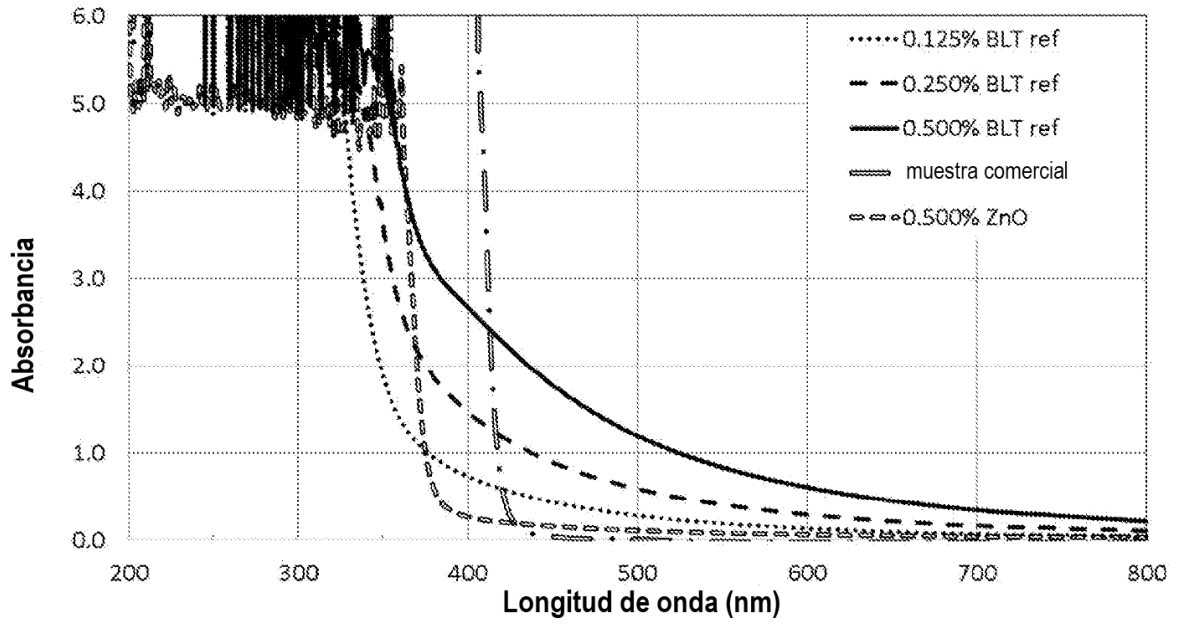


FIG. 5

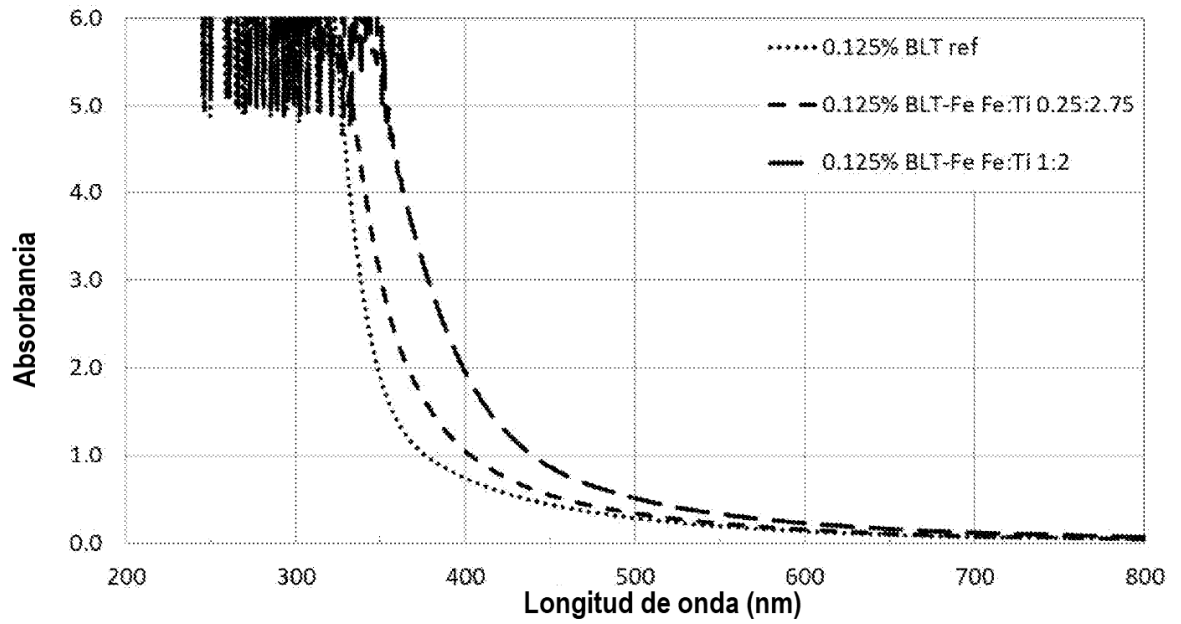


FIG. 6

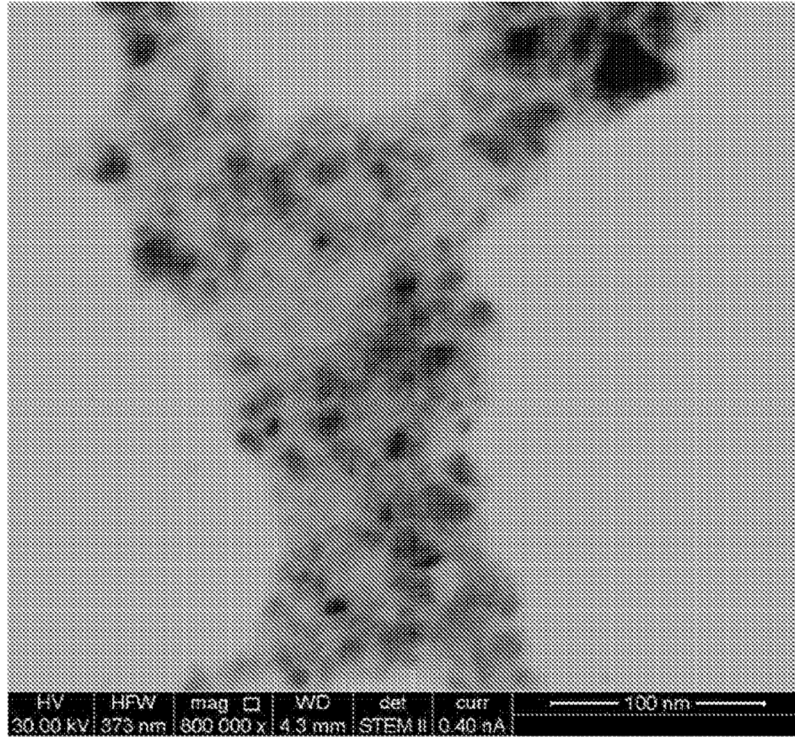


FIG. 7A

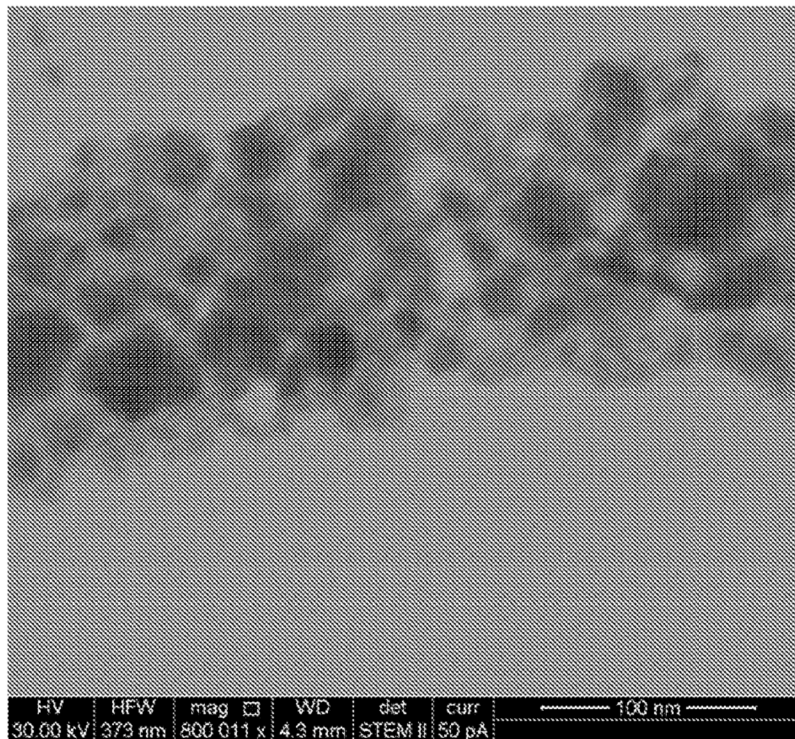


FIG. 7B

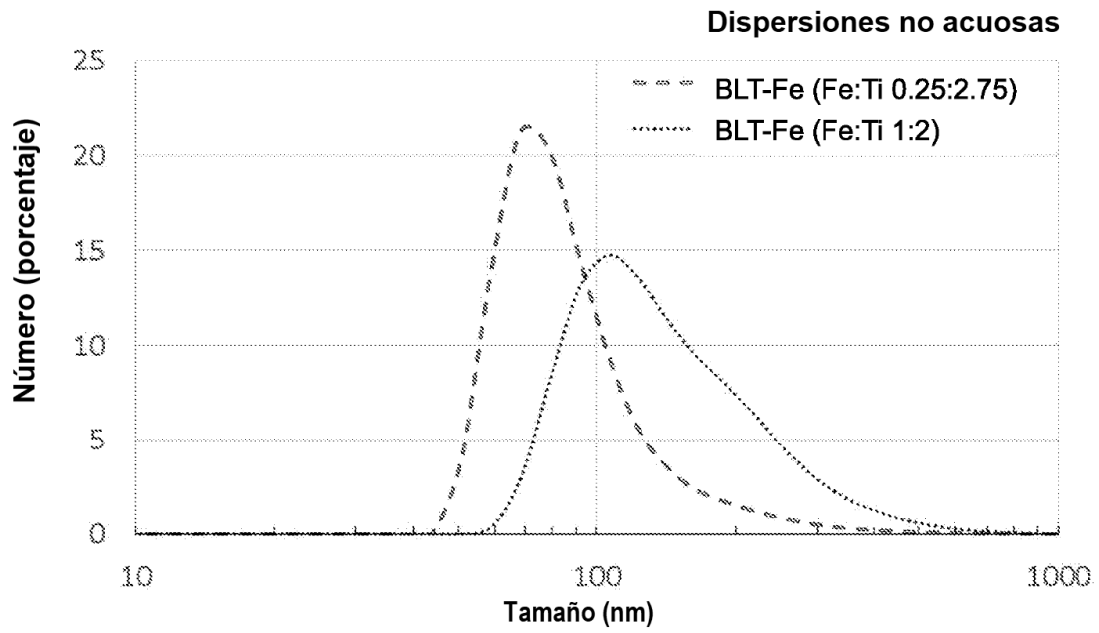


FIG. 8

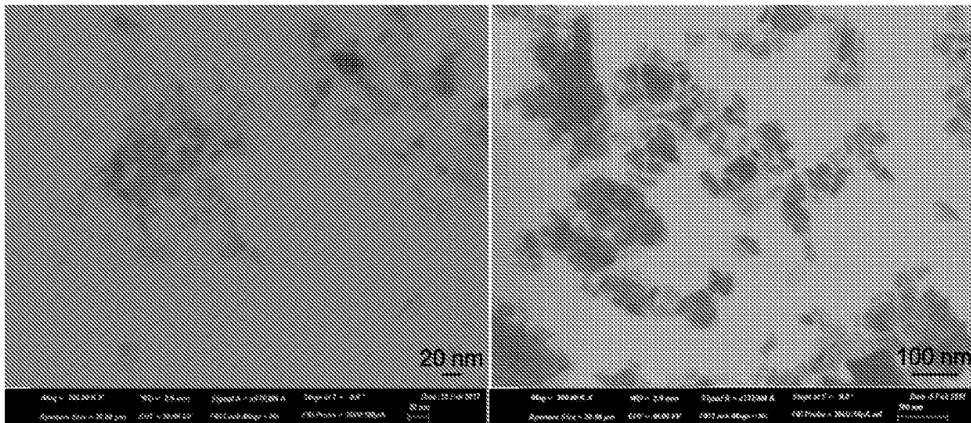


FIG. 9

FIG. 10

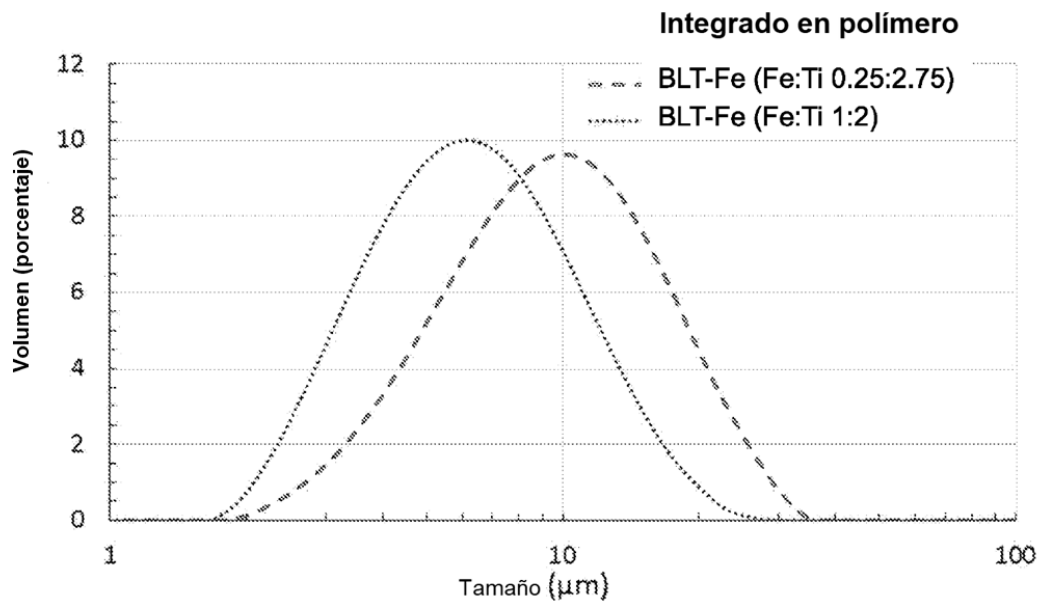


FIG. 11

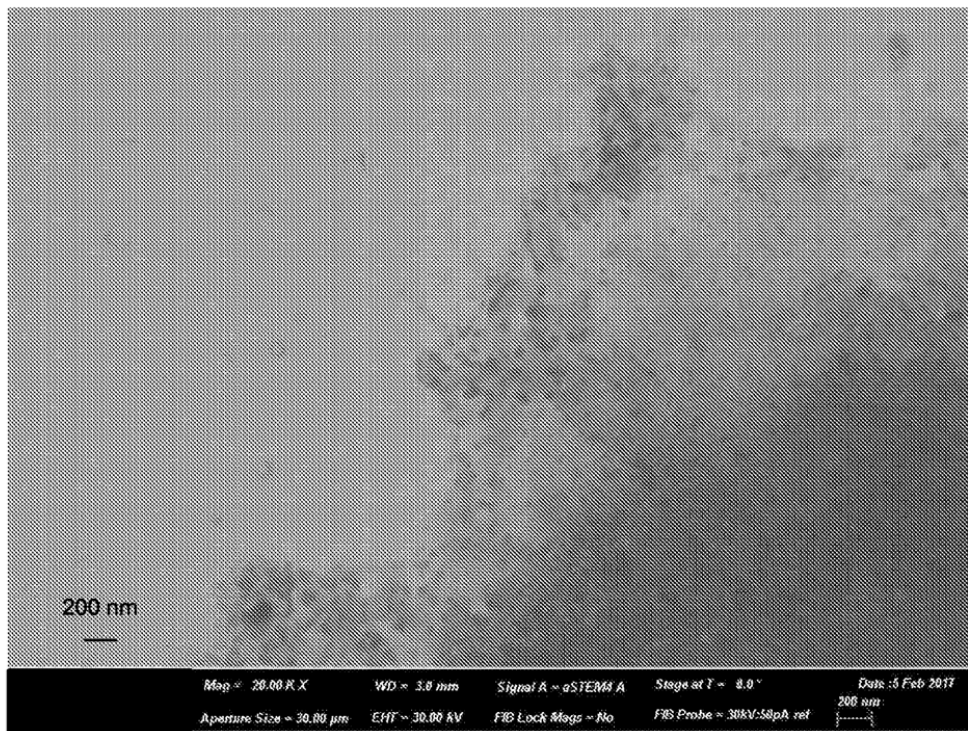


FIG. 12

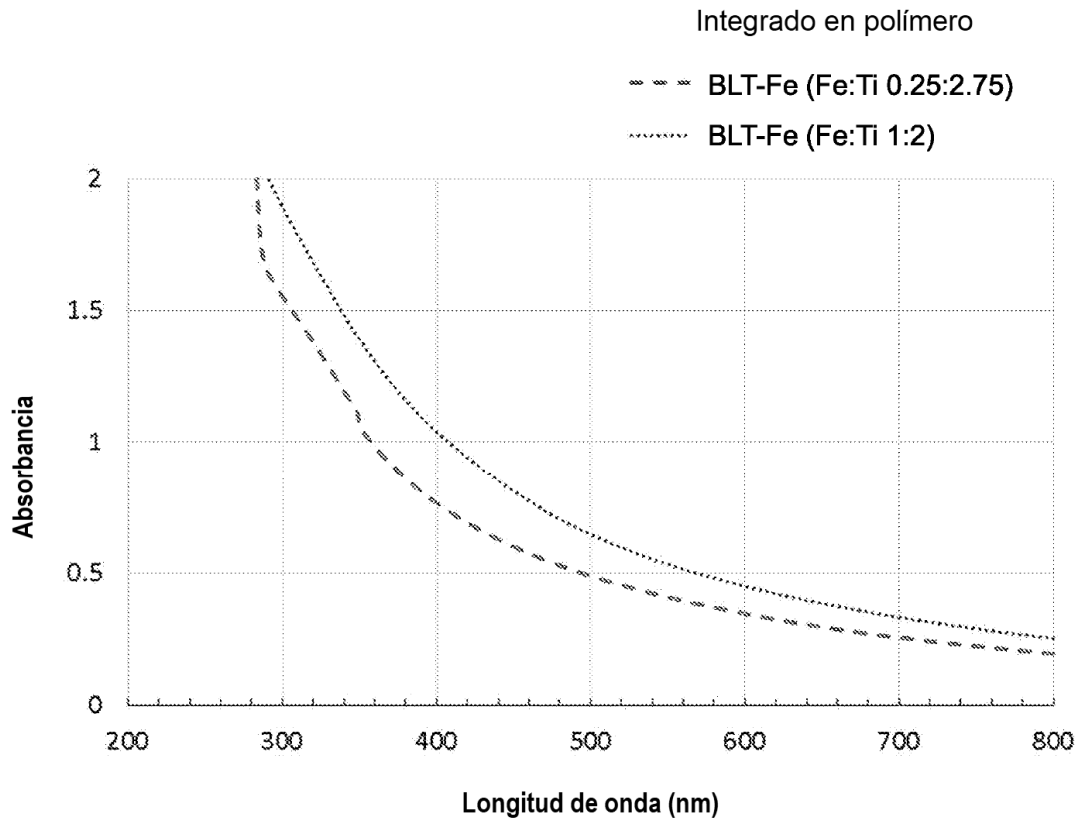


FIG. 13