

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 676**

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: **22.07.2016 PCT/IB2016/054397**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013633**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2016 E 16745853 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3324921**

54 Título: **Composiciones de protección ultravioleta**

30 Prioridad:

22.07.2015 GB 201512958
06.04.2016 GB 201605857
05.05.2016 GB 201607831

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2021

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 2 809 676 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

Campo

5 La divulgación se refiere al campo de protección de la radiación ultravioleta, y más particularmente, a composiciones de protección UV que comprenden nanopartículas de un agente de protección UV que consiste en cristales inorgánicos sólidos dispersos e integrados en una matriz de polímero en forma de macropartículas, a métodos para preparar la misma 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 ultravioleta (UV) típicamente del sol, pero también de fuentes artificiales, como lámparas de bronceado, arcos de soldadura y radiación germicida ultravioleta.

20 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.

Las composiciones de protección solar 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 protección 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 de filtro solar químico 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 protección 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 protección solar reflejan y absorben la radiación UV. Las composiciones físicas de protección 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 protección solar son viscosas y opacas y tienden a dejar un yeso blanco sobre la piel.

40 Muchas composiciones de protección solar protegen contra la radiación UV en el rango de 280-315 nanómetros (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 protección solar sean transparentes sobre la piel. 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 sobre 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 protectoras de 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.

5 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.

10 La solicitud de patente internacional PCT/IB2016/051701, presentada el 24 de marzo de 2016; GB 05857.0, presentada el 6 de abril de 2016; y GB 1607831.3, presentada el 5 de mayo de 2016, hasta el presente Solicitante, divulgan composiciones de protección UV que comprenden nanopartículas inorgánicas. Sin embargo, ha habido cierta preocupación reguladora con respecto a la seguridad de dichas nanopartículas cuando se aplica a la piel humana, en base a la percepción pública de los riesgos potenciales planteados por las partículas en el rango nanométrico.

15 Sería deseable tener una composición de protección UV segura y efectiva, en particular que proporcione protección de amplio espectro.

Resumen

20 La presente divulgación, en por lo menos algunas realizaciones de la misma, proporciona composiciones de protección de radiación ultravioleta (UV) seguras y eficaces, tales como composiciones de protección 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.

Aunque en lo sucesivo, las composiciones se describen generalmente para uso en sujetos vivos, no se pretende que sean limitantes, ya que tales composiciones pueden ser igualmente aplicables a objetos inanimados (por ejemplo, recubrimiento de protección UV de artículos expuestos rutinariamente a radiación UV).

25 De acuerdo con un aspecto de algunas realizaciones, la presente divulgación se refiere a composiciones de protección UV, y más particularmente, a una composición de protección UV que comprende macropartículas de matriz de polímero hinchado que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento y una pluralidad de nanopartículas, incluyendo nanopartículas inorgánicas de un agente de protección UV, cada una de las nanopartículas inorgánicas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido dopado o no dopado y un dispersante asociado con el cristal, en donde las nanopartículas inorgánicas se dispersan y se integran en las macropartículas de la matriz.

30 Las macropartículas de la matriz de polímero hinchado pueden referirse a continuación simplemente como las macropartículas de matriz o los elementos de matriz, teniendo cada una de tales macropartículas o elementos discretos cualquier forma adecuada. Las macropartículas de matriz o los elementos de matriz que están hechos de polímero termoplástico hinchado y que tienen formas relativamente planas similares a plaquetas o escamas también pueden ser conocidos como escamas de matriz.

35 En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas de por lo menos un agente inorgánico de protección UV se dispersan y se integran en escamas de matriz de polímero hinchado; en donde cada escama de las escamas de matriz de polímero hinchado tiene una longitud de escama (Lf), un ancho de escama (Wf) y un espesor de escama (Tf), las escamas de matriz de polímero hinchado tienen una relación de aspecto de escamas adimensional (Rf) definida por:

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

en la que, con respecto a un grupo representativo que contiene al menos 10 de las escamas de matriz de polímero hinchado, una Rf promedio es por lo menos 5;

45 en la que dicha pluralidad de nanopartículas dentro del grupo representativo tiene un tamaño medio de partícula (DN50) de máximo 100 nm;

y en la que el agente inorgánico de protección UV muestra por lo menos una, y típicamente dos o tres de las siguientes propiedades de dureza:

un número de dureza de Knoop (KHN) dentro de un rango de 140 a 1600; un número de dureza de Vickers (VHN₁₀₀) dentro de un rango de 130 a 1500;

50 un número de dureza de Mohs dentro de un rango de 3.5 a 8.

En algunas realizaciones, las dimensiones de las diversas partículas (nanopartículas, macropartículas, escamas) se pueden calcular mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), haz de iones enfocado (FIB) con microscopio electrónico de transmisión (TEM) y/o mediante láser confocal con técnicas de microscopía de barrido. Por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido se puede usar para evaluación de las dimensiones planas, mientras que el espesor o la longitud de las partículas se puede determinar mediante la técnica FIB de haz de iones enfocado.

Al seleccionar una partícula representativa, o un grupo de partículas representativas, que puedan caracterizar con precisión diversas propiedades de la población de partículas, se apreciará que un enfoque más estadístico puede caracterizar aún más exactamente tales propiedades. Por lo tanto, en algunas realizaciones de la presente divulgación, diversas propiedades dimensionales, que incluyen la relación de aspecto adimensional de las partículas, pueden determinarse analizando, en su totalidad, un campo de visión representativo de los instrumentos de captura de imágenes relevantes (por ejemplo, SEM-FIB). Tal campo de visión también se puede denominar "campo de visión instrumental". Por lo general, la ampliación de cualquier instrumento apropiado (por ejemplo, microscopio, DLS) se ajusta de tal manera que por lo menos 10 partículas, por lo menos 20 partículas, o por lo menos 50 partículas se dispongan dentro de un único campo de visión instrumental. A modo de ejemplo, la relación de aspecto adimensional de escamas para un grupo de partículas puede promediarse en volumen, promediarse en área de superficie o promediarse en número.

Como se utiliza en la especificación y en la sección de reivindicaciones que sigue, el término "longitud de partícula", "longitud de escama" o "Lf", se utiliza generalmente (y particularmente dentro del concepto de una "relación de aspecto de escama adimensional"), para referirse a una longitud máxima de una partícula en su dirección de largo. Perpendicular a Lf, se mide el "ancho de partícula", "ancho de escama" o "Wf". Lf, Wf se pueden evaluar cuantitativamente desde una imagen de campo de visión (por ejemplo, desde una "huella" de la escama o partícula) de un instrumento de captura de imágenes adecuado, tal como SEM-FIB.

Tal como se utiliza en la especificación y en la sección de reivindicaciones que sigue, el término "espesor de escama" o "(Tf)", por lo menos dentro del contexto de una "relación de aspecto de escama adimensional" o "(Rf)", se refiere a un espesor máximo de una partícula en su dirección de estrechamiento, y ortogonal a ambas líneas respectivas que definen la longitud de la partícula, o la longitud de escama (Lf), y el ancho de partícula, o ancho de escama (Wf), típicamente como se ve desde un campo de visión de un instrumento de captura de imágenes adecuado, tal como SEM-FIB.

Tal como se usa en la especificación y en la sección de reivindicaciones que sigue, el término "dimensión larga", se refiere a la dimensión larga máxima de una partícula (tal como una escama de polímero o una nanopartícula inorgánica) como se ve en un campo de visión de un instrumento de captura de imágenes adecuado, tal como SEM-FIB.

En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas del por lo menos un agente inorgánico de protección UV constituyen por lo menos el 20%, por lo menos el 35%, por lo menos el 50%, por lo menos el 65%, por lo menos el 80%, por lo menos el 90%, o sustancialmente toda la cantidad total de nanopartículas, en peso, por volumen, por área de sección transversal, y/o por número, como puede determinarse mediante diversas técnicas instrumentales (tales como químicas y/o físicas) y computacionales conocidas por los expertos en la técnica.

Se dice que un polímero termoplástico es "hinchable" si puede absorber y retener un líquido de hinchamiento que da como resultado una ganancia en peso y/o una ganancia en volumen con respecto a su propia masa o volumen en su forma nativa. El grado de hinchamiento indica la densidad entre las cadenas de polímero, los polímeros más blandos de "baja densidad" generalmente tienen una mayor capacidad absorbente, lo que les permite hincharse en mayor grado que los polímeros más duros de "alta densidad".

Aunque una variedad de polímeros hinchables pueden hincharse satisfactoriamente en presencia de un aceite para permitir la incorporación de partículas sólidas o nanopartículas (por ejemplo, de un agente de protección UV), un polímero termoplástico que muestra un aumento de peso y/o una ganancia en volumen de por lo menos 20% cuando se sumerge en un aceite durante un período de hasta 4 días, a una temperatura de 50°C, se considera adecuadamente "hinchable" por el aceite. Sin embargo, el hinchamiento del polímero hinchable con el aceite puede realizarse bajo una variedad de condiciones de hinchamiento, temperaturas elevadas (es decir, superiores a 50°C, por ejemplo, a 60°C o más, a 75°C o más, o incluso a 90°C o más) típicamente acelerando el proceso de hinchamiento. La mezcla homogénea del polímero hinchable dentro del líquido de hinchamiento también puede acortar el período de hinchamiento.

Aunque los polímeros hinchables como los descritos anteriormente pueden ser preferidos para la preparación de macropartículas de matriz, el polímero termoplástico no necesariamente tiene que ser hinchado a su mayor extensión posible para ser utilizado de acuerdo con las presentes enseñanzas. Como se usa en el presente documento, el término "hinchado" con respecto a un polímero se refiere a un polímero, también denominado matriz de polímero hinchado, que muestra una ganancia en peso de por lo menos 10% en condiciones de hinchamiento elegidas, en comparación con el peso del polímero antes de dicho hinchamiento. Se cree que el grado de hinchamiento real puede facilitar la reducción de tamaño de la matriz de polímero en elementos de matriz. Para este propósito, el polímero termoplástico necesita hincharse suficientemente (es decir, ablandarse) para permitir el amasado del polímero en

elementos individuales, pero no demasiado suave para que los elementos resultantes pierdan forma (por ejemplo, fluyan y se fusionen en elementos cercanos). El hinchamiento adecuado también puede facilitar la penetración posterior de partículas añadidas y su dispersión durante la co-molienda con la matriz hinchada, asegurando la inmovilización relativa de las nanopartículas sólidas del agente de protección UV dentro de los elementos de la matriz hinchada, la cantidad de aceite realmente absorbido y/o retenido durante este proceso depende posiblemente adicionalmente de las condiciones de fabricación.

El “reblandecimiento/hinchamiento adecuado” de un polímero puede depender de las condiciones de fabricación. En algunas realizaciones preferidas, el polímero termoplástico tiene un punto de reblandecimiento o un punto de fusión no inferior a 60°C, de tal manera que la composición no se reblandezca excesivamente cuando se aplica a una superficie en un rango de temperatura en el que la composición se usaría normalmente (por ejemplo, no se fundiría a una temperatura corporal de 37°C si se aplica a un sujeto humano). Si se usa una combinación de polímeros y/o si la mezcla de polímero(s) y agente(s) de hinchamiento (en lo sucesivo la “mezcla de hinchamiento”) comprende además modificadores reológicos (por ejemplo, un plastificante) que pueda afectar dicha propiedad suavizante de los elementos de matriz resultantes, adicionalmente y alternativamente, tales mezclas de polímeros y/o modificadores deberían mostrar preferiblemente un punto de reblandecimiento combinado de no menos de 50°C para la mezcla de hinchamiento.

Debe observarse en este contexto que algunos aceites pueden actuar como plastificantes parciales con respecto a algunos polímeros. En tal caso, un primer aceite que sirve para hinchar el polímero, que puede disminuir el punto de reblandecimiento combinado de la mezcla de hinchamiento a menos de 50°C, todavía se puede usar para la molienda del polímero hinchado con las nanopartículas bajo condiciones de temperatura bajo la temperatura de reblandecimiento combinada. En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas pueden agregarse a la matriz de polímero hinchado mientras se dispersan en un segundo aceite, el segundo aceite disminuyendo el punto de reblandecimiento de la mezcla de molienda (o disminuyéndolo aún más en el caso de que el primer aceite muestre un efecto plastificante). Sin embargo, una vez que se obtienen las macropartículas de la matriz, este primer aceite o segundo aceite puede ser por lo menos parcialmente reemplazado por un tercer aceite, el tercer aceite no reduce el punto de reblandecimiento del polímero por debajo del umbral opcionalmente deseado de 50°C. En algunas realizaciones, el tercer aceite no puede hinchar los elementos de la matriz de polímero, sirviendo solamente como vehículo a tales macropartículas que ahora incluyen las nanopartículas de agente de protección UV, opcionalmente dentro de la cantidad residual del primer aceite y el segundo aceite, en su caso.

Se cree que los polímeros que tienen un punto de reblandecimiento o un punto de fusión demasiado alto son menos adecuados ya que tienden a ser no hinchables. Típicamente, los polímeros termoplásticos adecuados tienen por lo menos uno de un punto de reblandecimiento y un punto de fusión que no supera los 200°C, o posiblemente no supera los 150°C.

Ventajosamente, las nanopartículas dispersadas de agente de protección UV no migran sustancialmente fuera de las macropartículas de matriz de polímero hinchado. En tal caso, también se puede decir que las nanopartículas del agente de protección UV están integradas en la matriz. Tal situación se puede determinar fácilmente por la falta de nanopartículas en el portador de las macropartículas, tal como puede medirse o determinarse por métodos de rutina.

En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido del agente de protección UV está dopado. En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido no está dopado. Los cristales pueden asumir cualquier estructura adecuada que proporcione la capacidad de protección UV deseada. Por ejemplo, el dióxido de titanio puede ser de tipo rutilo o anatasa, incluso si su actividad respectiva puede diferir.

En algunas realizaciones, el agente de protección UV inorgánico muestra por lo menos una, y típicamente dos o tres de las siguientes propiedades de dureza:

a) un Número de dureza de Knoop (KHN) dentro de un rango de 140 a 1600;

b) un número de dureza de Vickers (VHN₁₀₀) dentro de un rango de 130 a 1500; y

c) un número de dureza de Mohs dentro de un rango de 3.5 a 8.

Típicamente, el KHN es por lo menos 150, por lo menos 160, por lo menos 175, por lo menos 200, o por lo menos 250, y en algunos casos, por lo menos 350, por lo menos 425, por lo menos 500 o por lo menos 600. El KHN puede ser como máximo 1500, como máximo 1250, como máximo 1000, o como máximo 800. En algunas realizaciones, el agente inorgánico de protección UV sólido tiene un número de dureza Knoop entre 300 y 1000.

Típicamente, el VHN₁₀₀ es por lo menos 140, por lo menos 150, por lo menos 160, por lo menos 175, por lo menos 200, o por lo menos 250, y en algunos casos, por lo menos 350, por lo menos 425, por lo menos 500, o por lo menos 600. El VHN₁₀₀ puede ser como máximo 1400, como máximo 1250, como máximo 1000, o como máximo 800.

Típicamente, el número de dureza de Mohs es de por lo menos 3.75, por lo menos 4, por lo menos 4.5, o por lo menos 5, y en algunos casos, por lo menos 5.5 por lo menos 6, o por lo menos 6.5. El número de dureza de Mohs puede ser como máximo 7.5 o como máximo 7.

En algunas realizaciones, el agente de protección UV se selecciona del grupo que consiste en un agente de protección UVA y un agente de protección UVB. En algunas realizaciones, el agente de protección UV combina la actividad de protección UVA y UVB.

5 En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido se selecciona del grupo que consiste en cristales de óxidos metálicos dopados y no dopados que incluyen compuestos de bario, compuestos de bismuto, compuestos de titanio y compuestos de zinc; el óxido estando en forma de un monoóxido, un di-óxido, un tri-óxido o un tetra-óxido, el óxido estando además opcionalmente en la forma de un oxo-anión.

10 En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido se selecciona del grupo que consiste en cristales de titanato de bario (BaTiO_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), vanadato de bismuto (BiVO_4), titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y titanato de zinc (ZnTiO_4), cualquiera de los cuales puede estar dopado o no.

En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido comprende un óxido de metal dopado, opcionalmente, el dopante es un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobre, manganeso y lantano. En el caso de que los cationes metálicos sustituyan opcionalmente átomos de por lo menos un cristal inorgánico, se forma el así llamado cristal de óxido de metal "dopado".

15 En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido comprende titanato de bismuto dopado con lantano ($\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_{(x)}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, en donde x está entre 0.1 y 1.5), que puede estar dopado adicionalmente, opcionalmente con hierro.

En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido comprende óxido de zinc dopado que comprende de 90% o incluso de 95% a 99.9% de porcentaje molar de óxido de zinc y de 0.1% a aproximadamente 5% o incluso 10% de porcentaje molar de manganeso o cobre.

20 En algunas realizaciones, por lo menos 50%, o por lo menos 55%, o por lo menos 60%, o por lo menos 65%, o por lo menos 70%, o por lo menos 75%, o por lo menos 80%, o por lo menos 85%, o por lo menos 90%, o por lo menos 95%, o por lo menos 97.5%, o por lo menos 99%, por número, de las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV tienen una dimensión larga (por ejemplo, una longitud) de hasta 100 nm, o hasta 90 nm, o hasta 80 nm, o hasta 70 nm, o hasta 60 nm. Tal dimensión puede evaluarse, por ejemplo, mediante el análisis de imágenes de por lo menos un campo de visión instrumental obtenido mediante una técnica y un aumento microscópico adecuados, el por lo menos un campo de visión comprende por lo menos 10 nanopartículas, la dimensión larga siendo el promedio de la longitud de las nanopartículas así analizadas.

30 Las técnicas de DLS, en las cuales el espesor, la longitud y el ancho de las nanopartículas pueden aproximarse por el diámetro hidrodinámico, pueden facilitar, cuando sea apropiado, el análisis de muestras más grandes de nanopartículas. En algunas realizaciones, por lo menos 50%, o por lo menos 55%, o por lo menos 60%, o por lo menos 65%, o por lo menos 70%, o por lo menos 75%, o por lo menos 80%, o por lo menos 85%, o por lo menos 90%, o por lo menos 95%, o por lo menos 97.5%, o por lo menos 99%, por número, por volumen o por área de superficie, de las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV tienen un diámetro hidrodinámico acumulativo de hasta 100 nm, o hasta 90 nm, o hasta 80 nm, o hasta 70 nm, o hasta 60 nm.

35 El tamaño o dimensión característica que puede obtenerse para el 50% de las nanopartículas inorgánicas, por número, ya sea calculado a partir de la longitud o el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas, se denomina en lo sucesivo el "tamaño medio de partícula", también denominado D_N50 .

En algunas realizaciones, las nanopartículas consisten en cristales sólidos inorgánicos dopados o no dopados que tienen la misma fórmula química.

40 En algunas realizaciones, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado a una concentración de 0.1 a 60% en peso por peso (p/p o %en peso) del polímero termoplástico, o de 1 a 40% (p/p), o de 2 a 30% (p/p), o de 4 a 25% (p/p), opcionalmente a una concentración de 5% (p/p) o 10% (p/p) o 25% (p/p) del polímero termoplástico.

45 Debido a que los cristales inorgánicos del agente de protección UV tienen típicamente una densidad más alta que la densidad del polímero termoplástico, la relación relativa de nanopartículas a polímero en volumen por volumen (v/v) puede reducirse en consecuencia. A modo de referencia, la densidad de los agentes de protección UV divulgados en la presente memoria, que puede verse afectada además por la presencia y grado de dopaje, oscila entre 3 g/cm^3 (por ejemplo, $\sim 4.23 \text{ g/cm}^3$ para el dióxido de titanio) hasta aproximadamente 10 g/cm^3 (por ejemplo, $\sim 9.03 \text{ g/cm}^3$ para titanato de bismuto), mientras que los polímeros termoplásticos pueden tener una densidad de 1 g/cm^3 (por ejemplo, $\sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ para Nucrel® 699).

50 En algunas realizaciones, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado a una concentración de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20%.

(v/v), o de 0.1 a 15% (v/v), o de 1 a 10% (v/v) del polímero, opcionalmente a una concentración de 4% (v/v) o 6% (v/v) del polímero.

- 5 En algunas realizaciones, en donde el cristal inorgánico sólido es un cristal de dióxido de titanio, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado a una concentración de 5.6% (v/v) del polímero termoplástico. En algunas realizaciones, en donde el cristal inorgánico sólido es un cristal de vanadato de bismuto, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado a una concentración de 3.9% (v/v) del polímero termoplástico.
- En algunas realizaciones, las macropartículas de polímero hinchado que integran las nanopartículas del agente de protección UV están presentes a una concentración de no más del 30% (p/p), o de no más del 20% (p/p), de la composición de protección UV total divulgada en este documento.
- 10 En algunas realizaciones, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes a una concentración de 0.01 a 40% (p/p) de la composición de protección contra UV, o de 0.1 a 30% (p/p), o de 1 a 20% (p/p), o de 1 a 10% (p/p), de la composición de protección UV total.
- En algunas realizaciones, las nanopartículas de agente de protección UV están presentes a una concentración de 0.01 a 20% (v/v) de la composición de protección UV, o de 0.01 a 15% (v/v), o de 0.1 a 10% (v/v), o de 0.5 a 5% (v/v), de la composición de protección UV total.
- 15 En algunas realizaciones, la composición de protección UV divulgada en el presente está generalmente desprovista y/o generalmente libre de un agente absorbente de ultravioleta orgánico, la composición contiene opcionalmente menos de 5% en peso, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0.5% en peso, menos de 0.1% en peso o menos de 0.05% en peso de agente(s) orgánico(s) absorbente(s) de rayos ultravioleta.
- 20 En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido dopado o no dopado constituye el único agente absorbente de ultravioleta en la composición de protección UV divulgada en el presente documento.
- En algunas realizaciones, el por lo menos un agente de hinchamiento comprende un aceite.
- 25 En algunas realizaciones, el aceite está presente en la matriz de polímero hinchado (y macropartículas de la misma) a una concentración de 5 a 50% (p/p) del polímero termoplástico, o dentro de un rango de 10-35% (p/p), o 10-30% (p/p), o 12-25% (p/p), o 15-25% (p/p), opcionalmente en una concentración de 30% (p/p) o de 20% (p/p) o 10% (p/p) de la matriz de polímero hinchado.
- 30 En algunas realizaciones, el aceite está presente en la matriz de polímero hinchado (y macropartículas de la misma) a una concentración de 5 a 65% (v/v) del polímero termoplástico, o dentro de un rango de 12-45% (v/v), o 12-40% (v/v), o 16-32% (v/v), o 20-30% (v/v), opcionalmente a una concentración de 40% (v/v) o 25% (v/v) o 15% (p/p) de la matriz de polímero hinchado.
- 35 En algunas realizaciones, el aceite se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, aceite natural, aceite vegetal, aceite sintético y combinaciones de los mismos. Cualquier combinación de aceites puede ser adecuada siempre que formen una mezcla homogénea totalmente miscible, compatible con el uso previsto (desde la hinchazón del polímero hasta la superficie de aplicación, a través de la incorporación de las nanopartículas y la molienda que forma las macropartículas de la matriz de polímero hinchado).
- En algunas realizaciones, el polímero termoplástico es un homopolímero o copolímero termoplástico hinchable en aceite, opcionalmente transparente, transparente y/o incoloro.
- 40 En algunas realizaciones preferidas, los polímeros termoplásticos están funcionalizados polímeros que comprenden unidades monoméricas no afínicas y grupos funcionales afín de partículas. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden ser monómeros ácidos, mientras que los grupos no afín pueden ser etileno. En algunas realizaciones, el polímero termoplástico comprende por lo menos un polímero de etileno, polímero de etileno-ácido acrílico (EAA), polímero de etileno y ácidometacrílico (EMMA), polímero de etil vinil acetato (EVA), versiones sustituidas o modificadas de los mismos, ionómeros de los mismos y combinaciones de los mismos.
- 45 En algunas realizaciones, el polímero termoplástico comprende por lo menos un polímero de etileno-acrílico, opcionalmente en donde el polímero de etileno-acrílico comprende de 5 a 30% (p/p) 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.
- 50 En algunas realizaciones, por lo menos el 50% del número de macropartículas de matriz de polímero hinchado tiene una dimensión larga (por ejemplo, una longitud de escama L_f , característica del tamaño plano de una escama) de hasta 50 micrómetros (μm), o de no más de 25 μm , o no más de 10 μm , o no más de 5 μm ; y/o un ancho (por ejemplo, un ancho de escama W_f) de no más de 50 μm , o de no más de 25 μm , o de no más de 10 μm , o de no más de 5 μm ; y/o un espesor (por ejemplo, un espesor de escama T_f) de no más de 1 μm , o de no más de 500 nm, o de no más de 250 nm.

- 5 Aunque las macropartículas de matriz de polímero hinchado pueden adoptar una variedad de formas, se cree que las formas relativamente planas (por ejemplo, en forma de escamas, similares a plaquetas, tienen generalmente contornos irregulares, etc.) deben ser preferidas. Tales formas se caracterizan generalmente por su relación de aspecto, la relación proporcional entre un tamaño característico de la dimensión plana (por ejemplo, la longitud más larga de una escama o el promedio entre la longitud más larga y el ancho más ancho del plano) y un tamaño característico de su altura (por ejemplo, el espesor promedio de la escama). En general, las formas geométricas se pueden considerar relativamente planas si la relación de aspecto es de por lo menos 3:1, o por lo menos 5:1, o por lo menos 10:1, o por lo menos 20:1, o incluso por lo menos 50:1.
- 10 En algunas realizaciones, las macropartículas de matriz de polímero hinchado comprenden escamas de matriz de polímero hinchado, las escamas de matriz tienen un tamaño planar característico (o un tamaño promedio para una población de macropartículas de matriz) de como máximo 50 μm , como máximo 25 μm , como máximo 10 μm o como máximo 5 μm y con un grosor (o grosor medio) característico de como máximo 1 μm , como máximo 900 nm, 750 nm como máximo, 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.
- 15 En algunas realizaciones, las escamas de la matriz tienen un contorno irregular, que incluye, por ejemplo, apéndices relativamente estrechos, tales como tentáculos, que se extienden o sobresalen de un cuerpo relativamente ancho. Tales escamas de matriz también se pueden denominar escamas tentaculares, que se describirán adicionalmente a continuación con referencia a la Figura 10.
- 20 En algunas realizaciones, la composición comprende además partículas de plata, opcionalmente nanopartículas de plata que tienen una dimensión larga de hasta 50 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata se dispersan y se integran en los elementos de la matriz.
- 25 En algunas realizaciones, por lo menos 50%, por lo menos 55%, por lo menos 60%, por lo menos 65%, por lo menos 70%, por lo menos 75%, por lo menos 80%, por lo menos 85%, por lo menos 90%, por lo menos 95%, por lo menos 97.5% o incluso por lo menos 99% del número y/o del volumen de las nanopartículas de plata presentes en la composición tienen una dimensión larga o un diámetro hidrodinámico acumulativo de hasta 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, en todo caso, a una concentración en el rango de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 10% (p/p) de la composición total.
- 30 En algunas realizaciones, la composición comprende además uno o más de un vehículo, un excipiente, un aditivo y combinaciones de los mismos, cada compuesto siendo químicamente compatible con el polímero, el agente de protección UV, el dispersante y el aceite utilizado. Los portadores, excipientes y aditivos que son cosmética, dermatológica o farmacéuticamente aceptables son preferidos para uso en sujetos vivos, pero tales aprobaciones reguladoras pueden no ser requeridas para el uso en la superficie de objetos inanimados. Aunque dichos excipientes o aditivos se agregan típicamente a la composición después de la preparación de los elementos de la matriz que
- 35 comprende el agente de protección UV inorgánico, y su transferencia opcional a un vehículo, esto no es esencial. Cualquiera de tales compuestos puede incorporarse en cualquiera de los líquidos o mezclas implicados en el proceso de fabricación de los elementos de la matriz. En tal caso, el compuesto puede necesitar ser adicionalmente compatible con el proceso y el paso en el cual puede ser introducido. Por ejemplo, con un agente conservador, si se agrega durante la hinchazón del termoplástico, al polímero puede tener una mayor resistencia al calor que un agente conservador añadido en un vehículo debido a que se almacenará a una temperatura más baja.
- 40 En algunas realizaciones, el por lo menos un agente de hinchamiento (por ejemplo, el aceite), polímero termoplástico, vehículo, excipiente y aditivo son cosméticamente aceptables.
- 45 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 y un aerosol.
- En algunas realizaciones, la composición de protección UV 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.
- 50 En un aspecto adicional, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan el uso de macropartículas de matriz de polímero hinchado antes descritas (opcionalmente escamas o escamas tentaculares) que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento (por ejemplo, un aceite) y nanopartículas de un agente de protección UV, cada una de dichas nanopartículas comprendiendo por lo menos un cristal inorgánico sólido dopado o no dopado y un dispersante asociado con el cristal, en donde las nanopartículas están dispersas e integradas
- 55 en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, para la preparación de una composición para proteger una superficie objetivo, tal como una superficie de un sujeto vivo y/o un objeto inanimado, contra un efecto dañino de la radiación UV. Las composiciones, que comprenden una cantidad eficaz de nanopartículas de agente de protección

UV, pueden formularse como adecuadas para su aplicación sobre las superficies previstas, tales preparaciones son conocidas por los expertos en las formulaciones relevantes.

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona un método para preparar una composición de protección UV de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en este documento, comprendiendo el método (a) combinar el polímero termoplástico con el por lo menos un agente de hinchamiento; (b) mezclar dicha combinación de polímero termoplástico y por lo menos un agente de hinchamiento para proporcionar una pasta homogénea de matriz de polímero en la que el polímero termoplástico se hincha con por lo menos un agente de hinchamiento; (c) añadir las nanopartículas del agente de protección UV a la pasta homogénea, las nanopartículas dispersándose en un aceite que puede ser igual o diferente al por lo menos un agente de hinchamiento del paso a), y (d) moler la mezcla de nanopartículas y polímero hinchado, a fin de reducir el tamaño de la matriz de polímero en macropartículas de matriz de polímero hinchado, mientras que se incorporan y/o dispersan las nanopartículas de agente de protección UV en las macropartículas de matriz de polímero hinchado.

En algunas realizaciones, la combinación del paso (a) y/o la pasta homogénea del paso (b) comprenden por lo menos 65% (p/p) de aceite y como máximo 35% (p/p) de polímero termoplástico.

La cantidad de polímero hinchado que se puede moler con nanopartículas dispersadas en aceite de manera estable del agente de protección UV, de acuerdo con el paso (d) puede depender del sistema de molienda utilizado más energético que generalmente permite mayores concentraciones de polímero, y de las condiciones de molienda (por ejemplo, temperatura, tipo de molino, tipo de perlas, velocidad y factores similares). En algunas realizaciones, el polímero de la pasta homogénea que se muele con las nanopartículas de acuerdo con la molienda del paso (d) está presente en una concentración no mayor al 25% (p/p) de la mezcla.

Dependiendo de sus propiedades químicas y/o físicas, los polímeros termoplásticos, que son conocidos por los expertos en la técnica e identificados como tales por sus proveedores, pueden caracterizarse por su punto de fusión (también llamado temperatura de fusión) o por su punto de reblandecimiento (también llamado temperatura de reblandecimiento). Tales valores son típicamente provistos por el proveedor de los polímeros y pueden determinarse de acuerdo con procedimientos estándar, típicamente usando Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

En algunas realizaciones, la mezcla del paso (b) se realiza mientras la combinación se calienta a una temperatura (opcionalmente denominada temperatura de hinchamiento) de 0°C a 20°C, o de 0°C a 30°C, o de 0°C a 40°C por encima del punto de fusión o punto de reblandecimiento del polímero termoplástico. Alternativamente, el calentamiento opcional se realiza a la temperatura de reblandecimiento o por encima de la temperatura de reblandecimiento de los polímeros combinados y/o sus mezclas con el(los) aceite(s), o cualquier otro agente que actúe como plastificante para el(los) polímero(s) termoplástico(s), dicha combinación constituyendo o formando una porción de la mezcla de hinchamiento. La temperatura de reblandecimiento de dichos polímeros hinchables o las mezclas de hinchamiento pueden evaluarse mediante experimentación rutinaria de acuerdo con métodos conocidos por los expertos, por ejemplo, mediante DSC.

En algunas realizaciones, la pasta homogénea de matriz de polímero obtenida en el paso (b) se enfría por debajo de la temperatura más baja entre el punto de fusión o el punto de reblandecimiento del polímero termoplástico y/o de la mezcla de hinchamiento, si es diferente. En algunas realizaciones, la pasta homogénea se enfría a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), o incluso a temperaturas más bajas en condiciones adecuadas. Por ejemplo, para evitar la condensación de agua cuando el enfriamiento está por debajo de la temperatura ambiente, se puede usar atmósfera de argón. En general, la temperatura a la que se enfría la pasta homogénea debería ser mayor que la temperatura de transición vítrea del polímero para mantener su integridad estructural.

El enfriamiento se puede realizar opcionalmente durante el mezclado continuo de la pasta homogénea del polímero termoplástico hinchado con aceite.

En algunas realizaciones, la adición de las nanopartículas de agente de protección UV a la pasta homogénea del paso (c) y/o su co-molienda de acuerdo con el paso (d) se realiza manteniendo la mezcla a una temperatura por debajo de la temperatura más baja entre el punto de fusión o punto de reblandecimiento del polímero termoplástico y/o de la mezcla de hinchamiento, si es diferente.

En algunas realizaciones, las nanopartículas del paso (c) se dispersan en un aceite o mezcla de aceites (el segundo aceite) que puede ser el mismo o diferente que el por lo menos un agente de hinchamiento en el que se hincha el polímero termoplástico, el agente de hinchamiento también es opcionalmente un aceite o una mezcla de aceites (el primer aceite). Si es diferente, todos los aceites mencionados o combinaciones de los mismos formarán una mezcla homogénea y estable.

En algunas realizaciones, las nanopartículas del paso (c) se preparan por separado moliendo partículas del mismo cristal sólido inorgánico en un aceite, dicha trituración siendo en presencia de un dispersante. Se conocen técnicas de molienda, y el experto puede seleccionar condiciones de molienda que proporcionan nanopartículas inorgánicas del tamaño deseado (por ejemplo, $DN_{50} \leq 100$ nm).

Tales pasos se ilustran esquemáticamente en la Figura 11, en la cual los pasos (a) y (b) son combinados en S101, el enfriamiento opcional de la matriz de polímero hinchado está representado en S102, la adición de las nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV a la pasta homogénea del paso (c) está representada por S103, su comolienda de acuerdo con el paso (d) está representada por S104.

5 Las nanopartículas inorgánicas adecuadas de agentes de protección UV, si están disponibles comercialmente o preparadas en un medio que no sea un aceite, se pueden transferir a un vehículo de aceite mediante cualquier método compatible capaz de mantener el tamaño de partícula y la dispersabilidad deseadas de las nanopartículas. Por ejemplo, si se proporciona en un medio acuoso, el medio puede eliminarse por evaporación o las nanopartículas pueden liofilizarse o cualquier otro método conocido por el experto en la materia, siempre que las nanopartículas secas
10 puedan redispersarse fácilmente en un aceite deseado. Opcionalmente, la redispersión de las nanopartículas del agente de protección UV en el aceite (o mezcla de aceites) de interés puede realizarse después de la adición de un dispersante compatible con aceite y la realización de un paso de dispersión o reducción de tamaño que disminuye la cantidad de aglomerados que pueden formarse durante el cambio de medios.

15 Cabe señalar que la incorporación de agentes inorgánicos gruesos de protección UV, en lugar de las nanopartículas como se describió previamente, y la comolienda directa de estos agentes de protección contra la radiación UV con la matriz de polímero hinchado puede producir resultados insatisfactorios. Por ejemplo, dado que tales agentes de protección UV inorgánicos tienen una dureza relativamente alta (por ejemplo, dureza de Mohs de por lo menos 3.5 o por lo menos 4), reduciendo su tamaño a nanopartículas (por ejemplo, tienen una DN50 de como máximo 100 nm, como máximo 80 nm o como máximo 60 nm) en presencia del polímero termoplástico, puede afectar
20 desventajosamente a los elementos de la matriz. Además, la relación de aspecto de las escamas de matriz de polímero puede verse comprometida de forma apreciable y su capacidad para integrar las nanopartículas inorgánicas también puede reducirse.

25 En algunas realizaciones, el dispersante utilizado para la preparación de nanopartículas dispersadas en aceite de un agente de protección UV que consiste en por lo menos un cristal inorgánico sólido, ya sea moliendo directamente en un aceite o mediante redispersión de nanopartículas suministradas o preparadas en un medio distinto de un aceite, es un dispersante compatible con el aceite que tiene un hidrofílico-lipófilo El valor del equilibrio (HLB) no es superior a 9, o no más de 6, o incluso no más de 3.

30 En algunas realizaciones, el dispersante usado para la preparación de nanopartículas dispersadas en aceite de un agente de protección UV es el único dispersante de la composición. En algunas realizaciones, no se agrega ni se incluye ningún dispersante adicional en ninguna otra etapa del método divulgado aquí. En particular, cuando las macropartículas de matriz tienen la forma de escamas tentaculares, se cree que los "tentáculos" que sobresalen de las escamas estéricamente dificultan la invasión entre las escamas adyacentes, facilitando así la separación y la dispersión de las partículas.

35 En algunas realizaciones, el método comprende además, después de (c) añadir las nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV a la pasta homogénea de polímero hinchado, las nanopartículas estando en un aceite idéntico o compatible con el (los) agente (s) de hinchamiento) del polímero termoplástico, (d) moler la pasta para proporcionar macropartículas de matriz de polímero hinchado (opcionalmente hojuelas o escamas tentaculares) que tienen una dimensión larga (por ejemplo, una longitud de escama, Lf) de hasta aproximadamente 50 µm. En algunas realizaciones, después de moler según el paso (d), por lo menos el 50% del número de macropartículas de matriz de
40 polímero hinchado tiene una dimensión de largo o Lf de hasta 50 µm.

En algunas realizaciones, la composición de protección UV se fabrica y formula como una composición de protección solar para aplicación a la piel o al cabello de un sujeto vivo humano o no humano. En algunas realizaciones, la composición se fabrica y formula como una composición para aplicación a una superficie de un objeto inanimado.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición de protección solar de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en este documento, para uso en la protección de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta.

50 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.

55 De acuerdo con una realización adicional, se proporciona un uso de una composición como se describe en este documento, en la protección del cabello de un sujeto contra la radiación ultravioleta.

En algunas de tales realizaciones, la composición está opcionalmente en forma de un producto para el cuidado del cabello seleccionado del grupo que consiste en un champú, un acondicionador 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 los métodos aquí divulgados, el sujeto es un sujeto humano. En realizaciones alternativas de un uso de la composición, el sujeto es un animal no humano.

5 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
10 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.

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

Como se usa en este documento, el término “nanopartículas” se refiere a partículas de agente de protección UV de cualquier forma adecuada en las que el tamaño de una dimensión larga es 100 nm o menos, 90 nm o menos, 80 nm o menos, 70 nm o menos, o incluso 60 nm o menos.

20 En algunas realizaciones, la dimensión larga de las nanopartículas es por lo menos 10 nm, por lo menos 15 nm o por lo menos 20 nm.

En algunas realizaciones, el tamaño de las nanopartículas de agente de protección UV y/o el tamaño de las macropartículas de matriz de polímero hinchado se determina mediante técnicas de microscopía, como se conoce en la técnica. Si se desea evaluar las poblaciones respectivas de nanopartículas o macropartículas, tales medidas microscópicas se repiten en varias partículas. Ciertos microscopios incorporan un analizador de imágenes capaz de
25 proporcionar métricas de relevancia para la población de partículas capturadas en el campo de visión relevante. Dependiendo de la técnica de microscopía, el aumento y el tamaño de las partículas bajo investigación, un campo de visión puede incluir por lo menos 5 partículas, por lo menos 10 partículas, o por lo menos 20 partículas; y opcionalmente, como máximo 200 partículas, o como máximo 100 partículas, o como máximo 50 partículas.

30 En algunas realizaciones, el tamaño de las nanopartículas del agente de protección UV, o de las macropartículas de la matriz de polímero hinchado, se determina mediante dispersión de luz dinámica (DLS). En las técnicas de DLS, las partículas, ya sea en el “nano rango” de sub-micras o superior al “macro rango” de micras, se aproximan a esferas de comportamiento equivalente y el tamaño puede proporcionarse en términos de diámetro hidrodinámico. La DLS también permite evaluar fácilmente el tamaño distribución de una población de partículas. Tal método, aunque no
35 exclusivo, se prefiere para evaluar si la distribución del tamaño de las partículas es o no sustancialmente unimodal (es decir, que tiene un pico único o altamente predominante).

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 (Denotado D_N) o volúmenes (denotado D_V), y se proporcionan generalmente para el 10%, 50% y 90% de la distribución de tamaño de
40 partícula acumulada. Por ejemplo, D_{50} 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.

En algunas realizaciones, las nanopartículas de agente de protección UV de acuerdo con la divulgación tienen una distribución de tamaño de partícula acumulativa de D_{90} de 150 nm o menos, o una D_{95} de 150 nm o menos, o una $D_{97.5}$ de 150 nm o menos o una D_{99} de 150 nm o menos, es decir, 90%, 95%, 97,5% o 99% del volumen de muestra o número de partículas, según corresponda, tienen un diámetro hidrodinámico de como máximo 150 nm, o incluso de
45 como máximo 100 nm.

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 nanopartículas, 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
50 presentes en la población en la distribución de tamaño acumulativa respectiva.

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 nanopartículas 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.

55 En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula unimodal. En realizaciones alternativas, las nanopartículas tienen por lo menos una distribución bimodal que tiene un primera pico (peso/área)

que representa una primera población de partículas y un segundo pico o picos posteriores que representan una segunda población o poblaciones posteriores de partículas, en donde dicho primer pico es más grande que dicho segundo pico, y picos posteriores opcionales.

5 De acuerdo con algunas realizaciones, las nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula (en volumen) que tiene una desviación estándar de 75 nm como máximo, 60 nm como máximo, 50 nm como máximo, 40nm como máximo, 35nm como máximo, 30nm como máximo, o 25nm como máximo.

De acuerdo con algunas realizaciones, las nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula (en volumen) que tiene una desviación estándar de como máximo 100%, como máximo 80%, como máximo 60%, como máximo 50%, como máximo 40%, o como máximo 30 %.

10 De acuerdo con algunas realizaciones, las nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula (número base) que tiene una desviación estándar de 60 nm como máximo, 50 nm como máximo, 40 nm como máximo, 35 nm como máximo, 30 nm como máximo, 25 nm como máximo o 20 nm como máximo.

15 Según algunas realizaciones, las nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula (base numérica) que tiene una desviación estándar de como máximo 80%, como máximo 60%, como máximo 50%, como máximo 40%, como máximo 30%, como máximo 25%, o como máximo 20%.

Aunque no es esencial, las nanopartículas preferiblemente pueden tener una forma uniforme y/o una distribución simétrica con respecto a un valor medio de la población y/o dentro de una distribución de tamaño relativamente estrecha.

20 Se dice que una distribución de tamaño de partícula es relativamente estrecha si se aplica por lo menos una de las siguientes condiciones:

A) la diferencia entre el diámetro hidrodinámico del 90% de las nanopartículas y el diámetro hidrodinámico del 10% de las nanopartículas es igual o menor que 150 nm, o igual o menor que 100 nm, o incluso igual o menor que 50 nm, que se puede expresar matemáticamente por: $(D90 - D10) \leq 150 \text{ nm}$ y así sucesivamente; y/o

25 B) la relación entre a) la diferencia entre el diámetro hidrodinámico del 90% de las nanopartículas y el diámetro hidrodinámico del 10% de las nanopartículas; y b) el diámetro hidrodinámico del 50% de las nanopartículas, no más de 2.0. o no más de 1.5, o incluso no más de 1.0. que puede expresarse matemáticamente por: $(D90 - D10)/D50 \leq 2.0$ y así sucesivamente ; y/o

30 C) el índice de polidispersidad de las partículas es igual o inferior a 0.4, o igual o inferior a 0.2, o incluso igual o inferior a 0.1, que puede ser matemáticamente expresado por: $PDI = \sigma^2/d^2 \leq 0.4$ y así sucesivamente, en donde σ es la desviación estándar de la distribución de nanopartículas y d es el tamaño medio de las nanopartículas.

En algunas realizaciones, las composiciones divulgadas en este documento son sustancialmente invisibles para el ojo humano, en particular cuando se aplican a un sujeto.

35 En algunas realizaciones, las composiciones son visibles para el ojo humano cuando se aplican a una superficie de un sujeto o de un objeto. En algunas de tales realizaciones, la composición puede proporcionar un color que es beneficioso en la preparación de un producto en el que dicho color es deseable, por ejemplo, un producto de maquillaje tal como un colorete, o un recubrimiento tintado para su aplicación a la superficie de un objeto inanimado. Por ejemplo, las partículas de titanato de zinc dopado con hierro proporcionan un color rojizo pálido que puede ser deseable en algunos de tales productos de maquillaje.

40 Como se usa en el presente documento, los términos "agente de protección de ultravioleta" o "agente protector de ultravioleta" se refieren a agentes utilizados en la técnica que absorben y/o reflejan y/o dispersan radiación UV en superficies expuestas a la luz solar o cualquier otra fuente UV para 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 o un animal no 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.

En un aspecto adicional, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan el uso de las composiciones anteriormente descritas para la preparación de composiciones de protección UV capaces de reducir el efecto de la radiación UV en la superficie de objetos inanimados.

50 [0121] En un aspecto adicional, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan las composiciones divulgadas en el presente documento formuladas como una composición para el cuidado de la piel para su aplicación en la piel humana o animal no humana para uso en la protección de un sujeto contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta.

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.

5 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 la situación en la que 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 ($AUC_{280-400}$) 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 ($AUC_{280-700}$). 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 la que 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 ($AUC_{280-400}$) 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 ($AUC_{280-700}$).

10 En algunas realizaciones, el área bajo la curva (AUC) formada por la absorción UV de la composición en función de la longitud de onda en el rango de 280 nm a 400 nm ($AUC_{280-400}$) es de por lo menos 75%, por lo menos 85% o por lo menos 95% del AUC formado por la misma composición en el rango de 280 nm a 700 nm ($AUC_{280-700}$).

15 Como se usa en el presente 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 es el 90% del espectro de absorbancia integral de 290 nm a 400 nm.

20 En algunas realizaciones, la composición tiene una longitud de onda crítica de por lo 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 mayor que 392 nm.

Como se usa aquí, el término “agente absorbente de ultravioleta” se refiere a un agente que proporciona por lo menos 50% absorbentes de luz ultravioleta en el rango de longitud de onda de 290 nm a 400 nm cuando está presente en una composición hasta 50% (p/p) de la composición total.

25 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 la que 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.

35 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.

40 En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgados en el presente documento, 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, 3% en peso, 2% en peso o 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.

En algunas realizaciones de la composición, el uso o método divulgados en el presente documento, la composición contiene menos de 10% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. En algunas realizaciones, la composición contiene menos de 5% en peso, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso o menos de 1% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. En algunas realizaciones la composición está en gran parte libre de agentes absorbentes de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.5% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. En algunas realizaciones la composición está sobre todo libre de agentes absorbentes 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 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 de UV adicionales, es decir, la composición contiene menos de 0.01% en peso de agentes absorbentes de UV adicionales. 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, sustancialmente adicional de agentes absorbentes orgánicos de UV o desprovista de agentes absorbentes de UV adicionales.

En algunas realizaciones de la composición, uso o método divulgado aquí, el agente absorbente inorgánico de UV o la mezcla de tales agentes es el único agente absorbente de UV en la composición.

Aunque normalmente se desea para la protección de sujetos vivos, la absorción de UV de amplio espectro no es necesariamente necesaria para la protección UV de objetos inanimados. Algunos objetos pueden beneficiarse de los agentes de protección UV que son principalmente eficientes sobre el rango de UVB.

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

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente descripción tienen el mismo significado que entiende comúnmente una persona con conocimientos ordinarios en la técnica a la que pertenece la divulgación. En caso de conflicto, la especificación, incluidas las definiciones, tendrá prioridad.

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”.

Tal como se usa en el presente documento, los artículos indefinidos “un”, “uno” y “una” significan “por lo menos uno/a” o “uno/a o más”, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, un polímero termoplástico puede incluir una mezcla de polímeros, un aceite puede incluir una mezcla de aceites, un agente de protección UV puede incluir una mezcla de agentes de protección UV como se divulga en la presente y así sucesivamente.

En la discusión, a menos que se indique lo contrario, 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 la característica se define dentro de tolerancias que son aceptables para el funcionamiento de la realización para una aplicación para la que está destinada. Los valores numéricos proporcionados aquí están destinados a indicar +/- 10%, o +/- 5%, o +/- 2% del valor mencionado.

Se expondrán objetos, características y ventajas adicionales de la divulgación en la descripción detallada siguiente, y en parte será fácilmente evidente para los expertos en la técnica a partir de la descripción o se reconocerá practicando la divulgación tal como se describe en la descripción escrita y las reivindicaciones de la misma, así como en los dibujos adjuntos. Se pueden emplear diversas características y sub-combinaciones de realizaciones de la divulgación sin referencia a otras características y subcombinaciones.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada, que incluyen los materiales, métodos y ejemplos, son meramente ejemplares de la divulgación, y están destinados a proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la divulgación como se reivindica, y no están destinadas a ser necesariamente limitantes.

Breve descripción de los dibujos

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 ordinarios en la materia 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 de líneas que muestra la Distribución del Tamaño de Partículas (PSD) del vanadato de bismuto y las nanopartículas de dióxido de titanio en Isopar™L después de la molienda, expresado como porcentaje en número;

- 5 La Figura 2 es un gráfico lineal que muestra la Distribución del Tamaño de Partícula (PSD) de las macropartículas de la matriz de polímero hinchado después de la molienda, expresada como porcentaje en número;

- 10 La Figura 3 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia de vanadato de bismuto y nanopartículas de dióxido de titanio solas, antes de su incorporación en las macropartículas de la matriz de polímero hinchado de la presente divulgación, con una referencia que comprende el medio en el que se llevó a cabo la molienda para producir nanopartículas, es decir, aceite C12-15 y dispersante, con Isopar™L como diluyente;

La Figura 4 es un gráfico de líneas que muestra la absorbancia del vanadato de bismuto y las nanopartículas de dióxido de titanio incorporadas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado de la presente divulgación, con la matriz de polímero sola y soporte de portaobjetos de vidrio solo como controles;

- 15 La Figura 5 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (HR-SEM) de alta resolución de una porción de una macropartícula de matriz de polímero hinchado, con nanopartículas de dióxido de titanio dispersadas;

La Figura 6 es una versión ampliada de las macropartículas del elemento de matriz hinchada como se muestra en la imagen HR-SEM de la Figura 5;

La Figura 7 es una imagen de HR-SEM de una porción de una macropartícula de matriz de polímero hinchado, con nanopartículas de vanadato de bismuto dispersadas;

- 20 La Figura 8 es una versión aumentada de la macropartícula de matriz de polímero hinchado como se muestra en la imagen HR-SEM de la Figura 7;

La Figura 9A ilustran esquemáticamente una vista en sección transversal sobre una superficie de un ejemplo de polímeros de protección UV preparados de forma convencional;

- 25 La Figura 9B ilustra esquemáticamente en una vista superior en perspectiva cómo las partículas de protección UV atrapadas en polímeros como se muestra en la Figura 9A podrían permanecer en la superficie objetivo;

La Figura 9C ilustra esquemáticamente en una vista en sección transversal cómo las partículas de un agente de protección UV integrado en macropartículas de matriz de polímero hinchado, tales como escamas, se pueden aplicar a una superficie objetivo;

- 30 La Figura 9D proporciona una vista esquemática en perspectiva superior de partículas de protección UV integradas y dispersadas en macropartículas de matriz de polímero hinchado como se muestra en la Figura 9C;

La Figura 10 ilustra esquemáticamente una vista en sección transversal y una vista superior de una macropartícula de matriz de polímero hinchado que tiene una forma de escama tentacular; y

La Figura 11 proporciona un diagrama de flujo de un método de acuerdo con las presentes enseñanzas.

Descripción detallada

- 35 La presente divulgación, en por lo menos algunas realizaciones, proporciona composiciones de protección UV, tales como composiciones de protección solar para protección contra radiación ultravioleta, usos de tales composiciones y métodos para preparar tales composiciones.

- 40 Las composiciones de protección UV divulgadas en la presente comprenden macropartículas de matriz de polímero hinchado (opcionalmente en forma de escamas), que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento, opcionalmente un aceite, y una pluralidad de nanopartículas que incluyen nanopartículas inorgánicas de por lo menos un agente de protección UV, cada una de las nanopartículas inorgánicas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con el cristal, en donde las nanopartículas inorgánicas son dispersadas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado.

- 45 La pluralidad de nanopartículas, que incluyen las nanopartículas inorgánicas de un agente de protección UV, las nanopartículas inorgánicas que comprenden los cristales inorgánicos sólidos del agente de protección UV y el dispersante asociado a las mismas, pueden a continuación referirse simplemente como las nanopartículas inorgánicas o las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV, o las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV inorgánico, y modificaciones similares, a menos que lo contrario esté claramente dictado por el contexto. Tales nanopartículas inorgánicas pueden adoptar una variedad de formas, tales como de tipo esférico, tipo varilla o
50 similar a plaquetas, siempre que el tamaño medio de partícula de tales nanopartículas no exceda de 100 nm, como se detalla aquí.

Como se usa en este documento, el término “dispersado” indica que las nanopartículas del agente de protección UV están “bien dispersadas” y/o “distribuidas uniformemente” dentro de las macropartículas de la matriz de polímero hinchado. Las nanopartículas “bien dispersadas” son partículas individuales que se espera tengan una absorbancia muy similar a la absorbancia de las mismas partículas cuando se dispersan en el hidrocarburo antes de su incorporación en los elementos de la matriz, un espectro similar que descarta la formación no deseada de aglomerados de nanopartículas dentro del polímero hinchado. Se espera que las nanopartículas “distribuidas uniformemente” estén presentes en números similares en celdas de visión del mismo tamaño, las células son subdivisiones de un campo de visión microscópico que captura una porción representativa de las macropartículas de la matriz. Dependiendo de la ampliación, un campo de visión se puede dividir en un número diferente de celdas que no se superponen de la misma área. Las partículas se cuentan en por lo menos tres de tales celdas y el número de partículas en cada celda no debe variar en más del 30% entre las diferentes celdas, tales mediciones se realizan preferiblemente en celdas de visión de espesores similares. En este contexto, debe tenerse en cuenta que algunos análisis microscópicos sugieren la presencia de grupos de partículas, que sin embargo pueden representar partículas individuales que residen a diferentes profundidades dentro de una macropartícula de matriz dada.

Como se usa en el presente documento, el término “integrado” indica que las nanopartículas de agente de protección UV están incorporadas de manera fija dentro de las macropartículas de matriz de polímero hinchado. El término “integrado” se usa para excluir situaciones en las cuales los agentes de protección UV esencialmente recubren exclusivamente o están asociados externamente con un núcleo de polímero.

Sorprendentemente, el presente solicitante ha descubierto que, aunque se sabe que la reducción del tamaño de partícula de agentes inorgánicos absorbentes de UV conocidos a dimensiones nanométricas (por ejemplo, por debajo de 1 micrómetro (μm), típicamente por debajo de 100 nm) reduce significativamente la longitud de onda máxima de luz, incluida la luz ultravioleta, que es efectivamente absorbida por las partículas, las composiciones de protección UV según las presentes enseñanzas que comprenden cristales dopados o no dopados de material inorgánico sólido molido al tamaño de nanopartículas proporcionan aún una absorción sustancial de radiación UV de longitud de onda desde 280 nm (o incluso longitud de onda más corta) hasta 400 nm, proporcionando así protección de amplio espectro tanto contra la radiación UVA como contra la radiación UVB, incluso en ausencia de agentes absorbentes de UV adicionales.

El presente solicitante estableció previamente que las composiciones de protección UV que comprenden material inorgánico sólido dopado o no dopado, tal como titanato de bario, óxido de bismuto, vanadato de bismuto, titanato de bismuto, dióxido de titanio, óxido de zinc o titanato de zinc, molido al tamaño de nanopartículas, proporcionan aún absorción sustancial de radiación UV de longitud de onda de por lo menos 280 nm hasta por lo menos 400 nm, proporcionando así una protección de amplio espectro contra tanto radiación UVA como UVB, incluso en ausencia de agentes absorbentes de ultravioleta adicionales. Sin embargo, existe una preocupación pública con respecto a las nanopartículas en general y su aplicación, por ejemplo, a la piel o el cabello de un ser humano, que se ha considerado que posiblemente esté asociada con ciertos efectos nocivos.

Sorprendentemente, el presente solicitante ha descubierto que las composiciones descritas en este documento proporcionan una protección de amplio espectro, en algunas realizaciones contra radiación UVA y UVB, mientras que tienen una toxicidad potencial reducida en comparación con las composiciones que comprenden nanopartículas de un agente de protección UV que comprende cristales inorgánicos sólidos en la ausencia de una matriz de polímero. En algunas realizaciones, la composición tiene baja visibilidad cuando se aplica a una superficie tal como la piel o el cabello de un sujeto vivo.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, las composiciones de protección UV divulgadas en la presente comprenden nanopartículas de un agente de protección UV que comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido, tal como un cristal de un compuesto de bario (por ejemplo, titanato de bario), un compuesto de bismuto (para ejemplo, vanadato de bismuto, óxido de bismuto o titanato de bismuto), un compuesto de titanio (por ejemplo, dióxido de titanio) o un compuesto de zinc (por ejemplo, óxido de zinc o titanato de zinc), disperso e integrado en macropartículas de matriz de polímero hinchado (tales como escamas).

En algunas realizaciones, por lo menos 50%, o por lo menos 55%, o por lo menos 60%, o por lo menos 65%, o por lo menos 70%, o por lo menos 75%, o por lo menos 80%, o por lo menos 85%, o por lo menos 90%, o por lo menos 95%, por lo menos 97.5% o incluso por lo menos 99% de las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV, en términos de número o volumen de partículas, tienen una dimensión larga que no supera los 100 nm.

En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV tienen un tamaño medio de partícula (DN50) de hasta 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm o incluso hasta 60 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas tienen un DN50 en el rango de 10 nm a 80 nm, de 10 a 70 nm, de 20 a 70 nm o de 20 a 60 nm. En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de las nanopartículas inorgánicas es el promedio de la longitud del 50% de las partículas, en número. En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de las nanopartículas inorgánicas es el diámetro hidrodinámico acumulativo del 50% de las partículas, en número.

En algunas realizaciones, los tamaños característicos o rangos de tamaños antes mencionados, ya sean derivados de la longitud o del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas inorgánicas, se aplican a por lo menos 55%, o por

lo menos 60%, o por lo menos 65%, o por lo menos 70%, o por lo menos 75%, o por lo menos 80%, o por lo menos 90%, por lo menos 95%, o por lo menos 97.5% o por lo menos 99% del número de nanopartículas inorgánicas.

5 En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de agente de protección UV se expresa en términos del diámetro hidrodinámico tal como se mide mediante técnicas de DLS. En algunas realizaciones, la distribución de la población de las nanopartículas se expresa en términos de la distribución de tamaño de partícula acumulativa, de acuerdo con el número de partículas en una muestra, el diámetro hidrodinámico en cualquier punto porcentual acumulado dado de la población también se denomina diámetro acumulativo hidrodinámico.

10 En algunas realizaciones, el diámetro máximo de las nanopartículas (es decir, el diámetro hidrodinámico de por lo menos 90% de la población de partículas) se evalúa para la distribución de la población medida en términos de número de partículas y porcentaje de las mismas.

En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV dispersas e integradas en las macropartículas de la matriz de polímero hinchado no son visibles para el ojo humano, en particular cuando se aplican a la piel o el pelo de un sujeto, debido a su falta de absorbancia en el rango visible.

15 En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV dispersas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado se mezclan en una composición con color y no necesitan ser sustancialmente transparentes y/o invisibles, por ejemplo cuando se usan en un producto de maquillaje, tales como como base, que está ligeramente teñida cuando se aplica a la piel de un sujeto o cuando se usa en un recubrimiento tintado para aplicarse a una superficie inanimada, por ejemplo, de color similar.

20 En algunas realizaciones, las nanopartículas del agente inorgánico de protección UV están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado en una concentración en peso de 0.1 a 60% (p/p) del polímero termoplástico, tal como de 0.5 a 50% (p/p), de 1 a 40% (p/p), de 2 a 30% (p/p) o de 4 a 25% (p/p). En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas están presentes en las macropartículas de matriz de polímero hinchado a una concentración de 5% (p/p), 10% (p/p), 20% (p/p) o 25% (p/p) del polímero termoplástico.

25 En algunas realizaciones, las nanopartículas del agente inorgánico de protección UV están presentes a una concentración de hasta 40% (p/p) de la composición total, tal como hasta 30%, hasta 25%, hasta 20% o incluso hasta 10% (p/p) de la composición de protección UV total.

30 En algunas realizaciones, las nanopartículas del agente inorgánico de protección UV están presentes en la composición a una concentración de 0.01% (p/p) a 40% (p/p), de 0.1% (p/p) a 30% (p/p), de 1% (p/p) a 20% (p/p), o incluso de 1% (p/p) a 10% (p/p) de la composición final de protección UV. En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV están presentes a una concentración de 4% (p/p) de la composición final.

35 Los polímeros termoplásticos adecuados son homopolímeros o copolímeros termoplásticos hinchables (opcionalmente hinchables en aceite), preferiblemente claros, transparentes y/o incoloros. Los polímeros termoplásticos son preferiblemente polímeros funcionalizados que comprenden grupo funcional de partículas afines y unidades monoméricas no afines. Las unidades monoméricas que llevan los grupos funcionales de partículas afines y las unidades monoméricas de partículas no afines pueden ensamblarse como un copolímero, que incluye un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque, un copolímero alternante o un copolímero injertado, y en donde dicho copolímero puede ser lineal, ramificado o injertado.

40 Por ejemplo, los grupos funcionales pueden ser monómeros ácidos, mientras que los grupos no afines pueden ser etileno. En algunas realizaciones, el polímero termoplástico comprende por lo menos un polímero de etileno, polímero de etileno-ácido acrílico (EAA), polímero de etileno y ácido metacrílico (EMMA), polímero de etil acetato vinílico (EVA), versiones sustituidas o modificadas de los mismos, ionómeros de los mismos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el ionómero es seleccionado de magnesio, sodio y zinc. En algunas realizaciones, el polímero de etilenoacrilato comprende de 5 a 30% (p/p) de monómero acrílico.

45 En algunas realizaciones, el polímero termoplástico es por lo menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en resinas de acrilato de etileno modificadas con ácido, copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico, etileno-acetato vinílico modificado con anhídrido, etileno acetato vinílico modificado con ácido/acrilato, copolímeros de etileno/acrilato de metilo modificados con anhídrido, copolímero de etileno-acetato vinílico, copolímero de etileno y ácido acrílico (y sus ionómeros de zinc), copolímero de etileno y ácido metacrílico (y sus ionómeros de zinc), polietileno de baja densidad (opcionalmente anhídrido modificado), terpolímero de etileno, éster acrílico y anhídrido maleico, y terpolímero de etileno-metilacrilato-anhídrido maleico.

55 Tales polímeros están disponibles comercialmente, por ejemplo, como Bynel® 2022, Bynel® 4157, Bynel® CXA 2002, Bynel® CXA E214, Bynel® CXA 3036, Bynel® CXA 3048, Bynel® CXA 3095, Bynel® CXA 3101, Bynel® CXA 4109, Bynel® CXA 41E687, Bynel® CXA E-326, Bynel® CXA E-369, Bynel® CXA E-374, Elvax® 460, Elvax® 550, Elvax® 650, Elvax® 660, Elvax® 760, Elvax® 770, Nucrel® 0407, Nucrel® 0609, Nucrel® 699, Nucrel® 0903, Nucrel® 0908, Nucrel® 0910, Nucrel® 925, Nucrel® 1202, Nucrel® 2940, Nucrel® 30707, Nucrel® 31001, Surlyn® 1554, Surlyn® 1652, Surlyn® 1702, Surlyn® 1801 y Surlyn® 9910, disponible en E.I. du Pont de Nemours and

Company, Wilmington, Delaware, EUA; y como Lotader® 2308, Lotader® 2400, Lotader® 3200, Lotader® 3210, Lotader® 3300, Lotader® 3410, Lotader® 6200, Lotader® 8200 y Lotader® TX 8030, disponibles en Arkema, Francia.

En algunas realizaciones, el por lo menos un agente de hinchamiento comprende un aceite.

5 Los aceites generalmente se definen como sustancias sustancialmente inmiscibles en agua a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) y presión atmosférica, y típicamente, pero no necesariamente, líquidas. Pueden caracterizarse, entre otras cosas, por la fuente del aceite, el grado de saturación/insaturación, el tipo de ácidos grasos y/o su contenido relativo, la longitud de las cadenas de carbono y parámetros típicos similares. Las características químicas antes mencionadas pueden afectar el comportamiento físico, por ejemplo, el punto de fusión y/o el punto de reblandecimiento y/o la viscosidad y/o volatilidad del aceite, o una mezcla de los mismos, a temperaturas de interés (por ejemplo, al proceso de formulación durante la molienda o preparación de la matriz, al proceso de aplicación, al uso previsto, etc.). Como se mencionó, el aceite puede afectar adicionalmente al punto de fusión y/o al punto de reblandecimiento de los polímeros termoplásticos o combinaciones de los mismos.

10 En algunas realizaciones, el aceite se selecciona del grupo que consiste en un aceite mineral, un aceite natural, un aceite vegetal, un aceite esencial, un aceite sintético, un aceite mineral y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el aceite es un aceite cosméticamente aceptable usado convencionalmente en la preparación de productos de cuidado personal.

Los aceites minerales adecuados son derivados claros/inodoros/destilados de petróleo.

20 Ejemplos no limitantes de aceites sintéticos incluyen isoparafinas sintéticas (como están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Exxon Mobil Chemical como Isopar™ L, Isopar™ M e Isopar™ V) y los productos de reacción de C12-C15 Alcohol y Ácido Benzoico, concretamente C12-C15 Alquil Benzoato (comercialmente disponible de Phoenix Chemical como Pelemol®256), isononil isononanoato (como está disponible comercialmente de ALZO International, Inc.), etilhexanoato de C12-C15 alquilo (como está disponible comercialmente de Innospec Performance Chemicals).

25 Ejemplos no limitantes de aceites vegetales adecuados incluyen aceite de argán, aceite de cornijuelo (semilla), aceite de aguacate, aceite de semilla de albaricoque, aceite de melocotón, aceite de canola, aceite de nigella, aceite de semilla de calabaza, aceite de rosa silvestre (semillas), semillas de granada aceite, aceite de jojoba, manteca de cacao, aceite de brotes de trigo, aceite de coco, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de camelina, aceite de semilla de lino, aceite de macadamia, aceite de semillas de frambuesas, aceite de semillas de limanthes alba, aceite de semillas de pasionaria, aceite de almendra, aceite de nim, aceite de moringa, aceite de borago, aceite de oliva, aceite de cacahuates, aceite de avellanas, aceite de nuez, aceite de palma, aceite de semillas de papaya, aceite de semillas de perejil, aceite de espino amarillo, aceite de ricino, aceite de arroz, aceite de ajonjolí, manteca de karité, aceite de girasol, aceite de soya, aceite de tamanú, aceite de onagra, aceite de semillas de uva, aceite de semillas de arándano.

35 Ejemplos no limitantes de aceites esenciales incluyen aceite de agar, aceite de ajwain, aceite de raíz de angélica, aceite de anís, asafétida, bálsamo de Perú, aceite de albahaca, aceite de laurel, aceite de bergamota, aceite de pimienta negra, aceite de buchú, aceite de abedul, alcanfor, aceite esencial de flor de cannabis, aceite de alcaravea, aceite de semilla de cardamomo, aceite de semilla de zanahoria, aceite de cedro, aceite de manzanilla, aceite de raíz de cálamo, aceite de canela, aceite de cistus, aceite de cidra, aceite de citronela, aceite de salvia, aceite de hoja de clavo, aceite de café, aceite de cilantro, aceite de cari, aceite de raíz del coste, aceite de semilla de arándano, aceite de cubeba, aceite de comino, aceite de ciprés, esencia de hojas de curry, aceite Davana, aceite de eneldo, aceite de inula helenium, aceite de eucalipto, aceite de semilla de hinojo, aceite de fenogreco, aceite de abeto, aceite de incienso, aceite de galangal, aceite de galbanum, aceite de jengibre, aceite de vara de oro, aceite de pomelo, aceite de henna, aceite de helichrysum, aceite de nuez nogal, aceite de rábano picante, aceite de hisopo, aceite de tanacetum de Idaho, aceite de jazmín, aceite de bayas de enebro, aceite de nobilis laurus, aceite de lavanda, aceite de ledum, aceite de limón, aceite de limoncillo, aceite de lima, aceite de cubeba litsea, aceite de linaloe, aceite de mandarina, aceite de mejorana, aceite de melisa, aceite de menta arvenis, aceite de moringa, aceite salado de montaña, aceite de artemisa, aceite de mostaza, aceite de mirra, aceite de mirto, aceite de nim, aceite de nerolí, aceite de nuez moscada, aceite de naranja, aceite de orégano, aceite de orris, aceite de palo santo, aceite de perejil, aceite de pachulí, aceite de perilla, aceite de poleo, aceite de menta piperita, aceite de petitgrain, aceite de pino, aceite de ravensara, aceite de cedro rojo, aceite de manzanilla romana, aceite de rosa, aceite de rosa mosqueta, aceite de romero, aceite de palo de rosa, aceite de salvia, aceite de sándalo, aceite de sasafrás, aceite de ajonjolí, aceite de hierbabuena, aceite de hierbabuena, aceite de nardo, aceite de picea, aceite de anís estrellado, aceite de mandarina, aceite de estragón, aceite de árbol, aceite de tomillo, aceite de tsuga, aceite de cúrcuma, aceite de valeriana, aceite de vetiver, aceite de cedro rojo occidental, aceite de gaulteria, aceite de milenrama, aceite de ylang-ylang y aceite de zedoar.

45 En algunas realizaciones, el aceite está presente a una concentración de 10% (p/p) a 50% (p/p) de la matriz, tal como, por ejemplo, de 10 a 40% (p/p) o de 20 a 40% (p/p). En algunas realizaciones, el aceite está presente a una concentración de 30% (p/p) de la matriz.

En algunas realizaciones, por lo menos el 50% de las macropartículas de matriz de polímero hinchado tienen una dimensión larga (por ejemplo, una longitud de escama Lf) de hasta 4 micrómetros (µm), hasta 5 µm o hasta 6 µm,

hasta 10 μm , hasta 20 μm , hasta 30 μm , hasta 40 μm o incluso hasta 50 μm . Se puede apreciar que el ancho de una escama no excede su longitud, el ancho de la escama puede ser de 50 μm como máximo, 40 μm como máximo, 30 μm como máximo, 20 μm como máximo, 6 μm como máximo, o 4 μm como máximo, siempre y cuando $W_f \leq L_f$.

5 Se debe tener en cuenta que para que una nanopartícula del agente de protección UV sea dispersada e integrada con éxito en una macropartícula de matriz de polímero expandida, la dimensión más pequeña de las macropartículas de matriz (por ejemplo, un espesor de escama T_f) debería estar preferiblemente en por lo menos dos veces, cuatro veces, seis veces, ocho veces o incluso un orden de magnitud mayor que la longitud de las nanopartículas inorgánicas del agente de protección UV.

10 Las macropartículas de la matriz de polímero hinchado pueden tener cualquier relación de aspecto adecuada, es decir, una relación adimensional entre la dimensión más larga en el plano más grande que se proyecta desde la partícula y una dimensión más pequeña en una dirección ortogonal a dicho plano.

15 Tales dimensiones se pueden evaluar en una serie de macropartículas representativas mediante métodos conocidos en la técnica, tales como microscopía, que incluye en particular microscopía electrónica de barrido SEM (preferiblemente para las dimensiones planas) y mediante haz de iones focalizado FIB (preferiblemente para las dimensiones de espesor y de longitud). Las macropartículas que tienen casi la forma esférica se caracterizan por una relación de aspecto de 1:1, mientras que las partículas similares a escamas pueden tener una relación de aspecto (por ejemplo, entre su longitud y su espesor, $ASP = L_f/T_f$) de 100:1 o más. Aunque no es limitativo, las macropartículas de matriz de polímero hinchado de acuerdo con las presentes enseñanzas pueden tener una relación de aspecto (o relación de aspecto promedio considerando una población de escamas de matriz, $ASP_{avg} = L_{avg}/T_{avg}$) de 100:1 o menos, de 75:1 o menos, de 50:1 o menos, de 25:1 o menos, o incluso de 10:1. En algunas realizaciones, las escamas de matriz según las presentes enseñanzas pueden tener una relación de aspecto (o relación de aspecto promedio) de por lo menos 3:1, por lo menos 5:1, por lo menos 10:1, por lo menos 25:1, por lo menos 40:1, o por lo menos 70:1. En algunas realizaciones, las macropartículas según las presentes enseñanzas pueden ser escamas que tienen una relación de aspecto (o relación de aspecto promedio) dentro de un rango de 2:1 a 500:1, 4:1 a 500:1, 8:1 a 500:1, 20:1 a 500:1, 20:1 a 300:1, 20:1 a 250:1, 20:1 a 200:1 o 20:1 a 100:1.

25 En algunas realizaciones, las nanopartículas del agente de protección UV se dispersan homogéneamente y se integran en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, de tal manera que el área superficial de cada una de tales nanopartículas está completamente recubierta en la macropartícula de matriz de polímero hinchado.

30 Preferiblemente, las nanopartículas de agente de protección UV están suficientemente dispersas dentro de las macropartículas de matriz de polímero hinchado para prevenir o reducir la formación de grumos o agregados de nanopartículas.

35 Como se espera que el proceso de molienda que asegura la incorporación de las nanopartículas en el polímero de matriz, y la reducción de tamaño de esta última a macropartículas de matriz por lo menos disperse aún más las nanopartículas, se cree que una población de nanopartículas bien dispersadas antes de su integración en la matriz de polímero permanecerá por lo menos también dispersada en los elementos de la matriz. Las nanopartículas de agentes de protección contra los rayos UV que cumplen por lo menos uno o más de los criterios de distribución de tamaño y/o tamaño detallados en las secciones anteriores cuando están presentes en el material disperso en aceite, por lo tanto, se espera que se dispersen adecuadamente en las macropartículas de matriz, proporcionando la "dispersión uniforme" buscada en el mismo.

40 De acuerdo con algunas realizaciones, el dispersante puede ser cualquier aditivo que aumente la dispersabilidad de las nanopartículas del agente de protección UV en por lo menos una de las reservas dispersadas en aceite para ser añadidas a la matriz de polímero hinchado para ser molidas conjuntamente y en las macropartículas de matriz de polímero hinchado. En algunas realizaciones, el dispersante comprende una función de ácido carboxílico para interactuar con el óxido en la superficie de las nanopartículas y una porción de hidrocarburo, haciendo que las nanopartículas sean miscibles en las macropartículas. En algunas realizaciones preferidas, el dispersante comprende ácidos grasos o polímeros de los mismos.

45 En algunas realizaciones, el dispersante tiene un valor de Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo (HLB) de no más de 9, no más de 6 o incluso no más de 3. En algunas realizaciones, el HLB del dispersante es de 2.5.

50 En algunas realizaciones, la relación en peso de dispersante a nanopartículas dispersas en el mismo, está entre 2:1 y 1:2. En una realización particular, la relación en peso de dispersante a nanopartículas de agente de protección UV es de 1:1.

En algunas realizaciones, el dispersante comprende ácido polihidroxiesteárico (disponible comercialmente de Innospec Performance Chemicals con los nombres comerciales Dispersun DSP-OL100 y DSP-OL300).

55 Otros ejemplos, no limitativos de agentes dispersantes adecuados incluyen cualquiera de los ésteres Pelemol, disponible comercialmente de Phoenix Chemicals, Overland Park, Kansas, E.U.A.: PELEMOL® BIP-PC (butilftalimida y isopropilftalimida); Pelemol® C25EH (alquil C12-15 etilhexanoato); Pelemol® CA (acetato de cetilo); Pelemol® 899 (isononilo) isononanoato y etilhexil isononanoato); Pelemol® 168 (cetilo) etilhexanoato); Pelemol® 256 (C12-

C15)benzoato de alquilo); Pelemol® 89 (etilhexilo) isononanoato); Pelemol® 3G22 (poligliceril-3 beherato); Pelemol® D5R1 (isonanoato de etilo y cetilo) dimeticona); Pelemol® D5RV (propanediol) dicaprilato/caprato y diisoestearil malato); Pelemol® D899 (PPG-26 copolímero de dímero de dilinoleato e isononilo isononanoato y etilhexil isononanoato); Pelemol® DD (dímero dilinoleil, dímero dilinoleato); Pelemol® DDA (dietilhexilo) adipato); Pelemol® DO (decil oleato); Pelemol® DP-72 (dipentaeritritilo) tetrabehenato/polihidroxiestearato - sustituto lanólico); Pelemol® EE (octildodecilo) erucato); Pelemol® G7A (triacetato de glicerilo-7); Pelemol® GMB (behemato de glicerilo); Pelemol® GMR (ricinoleato de glicerilo); Pelemol® GTAR (triacetilo de glicerilo) ricinoleato); Pelemol® GTB (tribehenina); Pelemol® GTHS (trihidroxiestearina); Pelemol® GTIS (trisoestearina); PELEMOL® GTO (trietilhexanoína); Pelemol® ICB (isocetilo)behenato); Pelemol® II (isoestearil) isoestearato); Pelemol® IN-2 (isononilo) isonanoato); Pelemol® ISB (isoestearil) behenato); Pelemol® ISHS (isoestearil) hidroxiestearato); Pelemol® ISNP (isoestearil) neopentanoato); Pelemol® JEC (trisoestearina/behenato de glicerilo); Pelemol®MAR (ricinoleato de acetilo de metilo); Pelemol® NPGDD (neopentilglicol/dicaprato/dicaprilato); PELEMOL®OL (oleil lactato); Pelemol®OPG (etilhexil) pelargonato); Pelemol®P-49 (pentaeritritil) teraisononanoato); Pelemol® P-810 (propanodiol) dicaprilato/caprato); PELEMOL® P-1263 (poliglicerol-10 hexaoleato y poligliceril-6 poiricinoleato); Pelemol® PHS-8 (ácido polihidroxiesteárico); Pelemol®PTIS (pentaeritritilo) tetraisoestearato); Pelemol® PTL (pentaeritritilo) terralaurato); Pelemol®PTO (pentaeritritilo) tetraetilhexanoato); Pelemol®SPO (cetearil) etilhexanoato); Pelemol®TDE (tridecilo)enucato); Pelemol®TGC (citrato de detriocildodecilo); Pelemol®TMPIS (trimetilolpropano) triisoestearato); Pelemol®TMPO (trimetilolpropano) trietilhexanoato); Pelemol®TT (tribeherina y ácido caprílico/triglicérido cáprico); Pelemol®VL (dímero dilinoelilo) dier dilinoleato y triisoestearina).

20 En algunas realizaciones, el dispersante es ácido oleico, ácido polihidroxiesteárico (tal como la disponible comercialmente como DISPERSUN DSP-OL300 de Innospec o PELEMOL®PHS-8 de Phoenix Chemicals), o dímero de octildodecilo/ PPG-3 miristil éter dilinoleato (tal como está disponible comercialmente como PolyEFA de Croda Inc.).

25 En algunas realizaciones, el dispersante asociado con las nanopartículas de cristal inorgánico para asegurar su dispersión adecuada en el aceite líquido antes de su incorporación a la matriz de polímero, es el único dispersante utilizado en la composición. Se cree que la forma de las macropartículas matriciales puede afectar la necesidad de incluir dispersantes adicionales o aumentar cantidad de dispersante, en el mismo o diferentes pasos. El solicitante descubrió que las macropartículas de matriz que tienen una forma de escama tentacular floculan flojamente, de tal manera que ventajosamente no se necesitan dispersantes adicionales en las composiciones que consisten en tales elementos de matriz.

30 De acuerdo con algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido está dopado, por ejemplo con un dopante de un catión metálico tal como hierro, cobre, manganeso o lantano.

Como se usa en el presente documento, el término "dopante" se refiere a cationes, tales como cationes metálicos, que se introducen en pequeñas cantidades en una estructura cristalina.

35 En algunas realizaciones, el cristal inorgánico sólido dopado comprende de 90% o incluso de 95% a 99.9% de porcentaje molar de material inorgánica sólida y de 0.1% a 5% o incluso 10% de porcentaje molar de un catión metálico como dopante.

En algunas realizaciones, la composición comprende además partículas de metal de plata. En algunas realizaciones, las partículas de plata se dispersan en los elementos de la matriz.

En algunas realizaciones, las partículas de metal de plata están presentes en la composición como nanopartículas.

40 En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen una longitud de hasta aproximadamente 50 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen una longitud de hasta 40 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen una longitud de hasta 30 nm. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata tienen una longitud en el rango de 10 nm hasta 50 nm.

45 En algunas realizaciones, las dimensiones o rangos de dimensiones anteriormente mencionados se aplican a por lo menos 50%, o por lo menos 55%, o por lo menos 60%, o por lo menos 65%, o por lo menos 70%, o por lo menos 75%, o por lo menos 80%, o por lo menos 90%, por lo menos 95%, o por lo menos 97.5% o por lo menos 99% del población de las nanopartículas de plata.

50 En algunas realizaciones, la longitud antes mencionada 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 nanopartículas de plata 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 nanopartículas de plata se expresa en términos de la distribución de tamaño de partícula acumulativa de un volumen de muestra de partículas.

55 En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a concentración en el rango de 0.01% a 10% (p/p) de la composición total. En algunas realizaciones, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a una concentración en el rango de 0.01% a 5% (p/p), de 0.05% a aproximadamente 5% (p/p), o de

0.1% a 2% (p/p) del total de la composición. En algunas realizaciones preferidas, las nanopartículas de plata están presentes en la composición a una concentración de 1% (p/p) o 2% (p/p) de la composición total.

En algunas realizaciones, la composición de protección UV comprende una composición tópica.

5 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 también se puede formular en cosméticos de maquillaje, por ejemplo, base, colorete.

En algunas realizaciones, la composición tópica de protección UV comprende además un vehículo dermatológica o cosmética o farmacéuticamente aceptable.

10 En algunas realizaciones, la composición tópica de protección UV 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, 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.

15 En algunas realizaciones, la composición se formula para aplicación a una superficie de un objeto inanimado, tal como, por ejemplo, un objeto o un material. En algunas de dichas 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.

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

25 En algunas realizaciones, el método comprende combinar el polímero termoplástico con el agente de hinchamiento, tal como un aceite; mezclando la combinación de polímero termoplástico y agente de hinchamiento para proporcionar una pasta homogénea de matriz de polímero en la que el polímero termoplástico se hincha con el agente de hinchamiento; añadir las nanopartículas del agente de protección UV a la pasta homogénea, dispersando las nanopartículas inorgánicas en un aceite que puede ser igual o diferente al agente de hinchamiento previamente combinado con el polímero termoplástico; y moler la mezcla de las nanopartículas dispersadas en aceite y el polímero hinchado para reducir la matriz de polímero en macropartículas de matriz de polímero hinchado, mientras se dispersan e integran las nanopartículas de agente de protección UV en las macropartículas de matriz de polímero hinchado.

30 En algunas realizaciones, el agente de hinchamiento y/o el primer aceite que ha servido para la dispersión de las nanopartículas (o mezclas de cualquiera de los líquidos precedentes) son por lo menos parcialmente reemplazados por un segundo aceite diferente. En tal caso, los elementos de la matriz que tienen una primera temperatura de reblandecimiento cuando están asociados con el (los) agente (s) de hinchamiento y/o el(los) primer(os) aceite(s) se pueden adaptar para tener un segundo punto de reblandecimiento diferente después de tal sustitución parcial. Preferiblemente, el segundo punto de reblandecimiento es mayor que el primer punto de reblandecimiento, y
35 opcionalmente mayor de 50°C. Para tal fin, el aceite de sustitución puede seleccionarse para cumplir por lo menos una de las siguientes condiciones: a) no puede hinchar el polímero termoplástico considerado (por ejemplo, dando como resultado un peso de ganancia de menos de 1 % en peso); y, b) no actúa como un plastificante hacia el polímero termoplástico considerado (por ejemplo, no disminuye el punto de reblandecimiento del polímero). Tal sustitución por lo menos parcial puede realizarse por evaporación del líquido integrado en los elementos de la matriz (por ejemplo, bajo vacío para aceites volátiles), dando como resultado macropartículas relativamente secas. Por lo menos parte de la pérdida de peso que resulta de la eliminación parcial del líquido original se puede compensar mediante la adición del segundo aceite, que puede servir para redispersar los elementos de matriz relativamente secos que tienen, en consecuencia, un punto de reblandecimiento más alto. Tal paso opcional está representado por (S105) en la Figura 11.

45 En algunas realizaciones, las nanopartículas del agente de protección UV se muelen antes de su adición a la pasta de polímero. Las nanopartículas del agente de protección UV pueden reducirse en tamaño en un aceite que puede ser el mismo o diferente del agente de hinchamiento con el que el polímero termoplástico se combina para proporcionar la pasta homogénea. En algunas realizaciones, las partículas de agente de protección UV se muelen, opcionalmente en presencia de un dispersante, para formar nanopartículas. Alternativamente, las partículas de agente de protección
50 UV que se están añadiendo están disponibles comercialmente como nanopartículas o se reducirán de tamaño para convertirse en nanopartículas después de su adición a la pasta de polímero de aceite.

55 En algunas realizaciones, la mezcla del polímero termoplástico y el agente de hinchamiento, tal como un aceite, se realiza mientras se calienta la combinación a una temperatura de 0°C a 20°C por encima del punto de fusión o el punto de reblandecimiento del polímero termoplástico, o hasta 30°C, o hasta 40°C por encima del punto de fusión o reblandecimiento, según sea apropiado para el polímero termoplástico.

En algunas realizaciones, la pasta homogénea de polímero hinchado se enfría por debajo del punto de fusión o punto de reblandecimiento del polímero termoplástico

En algunas realizaciones, el agente de hinchamiento de pasta de polímero (también conocida como matriz de polímero o matriz de polímero hinchado) se deja enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) o menos antes de añadir las nanopartículas del agente de protección UV.

5 En algunas realizaciones, la molienda de la pasta homogénea con las nanopartículas de agente de protección UV se realiza mientras se mantiene la mezcla por debajo del punto de fusión o punto de reblandecimiento del polímero termoplástico.

En algunas realizaciones, el método comprende además, después de añadir las nanopartículas de agente de protección UV, triturar la pasta para proporcionar macropartículas de matriz de polímero hinchado que tienen una longitud o una longitud de escama (Lf) de hasta 50 µm.

10 Las macropartículas de matriz de polímero hinchado pueden tener cualquier forma adecuada, y pueden, por ejemplo, estar en forma de escamas, varillas o esferas.

En algunas realizaciones preferidas, por lo menos el 50% de las macropartículas de la matriz de polímero hinchado son escamas. Se cree que las escamas proporcionan un mejor empaque y cobertura cuando se aplican sobre una superficie para proteger la superficie de un efecto nocivo de la radiación UV.

15 Como se usa en este documento, el término “escama” se refiere a una partícula, en particular una macropartícula, que tiene una longitud de escama (Lf), un ancho de escama (Wf), y un espesor de escama (Tf), en donde la relación de aspecto de escama (Rf) se define por:

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

20 y en donde Rf es por lo menos 5, por lo menos 10, por lo menos 15, por lo menos 20, por lo menos 25, por lo menos 30, por lo menos 50, por lo menos 100, por lo menos 150, por lo menos 250 o por lo menos 500, y opcionalmente, como máximo 2000, como máximo 1500, o como máximo 1000. Dicha relación de aspecto de escamas se determina en un grupo representativo de escamas, el grupo consiste en por lo menos 10 escamas.

De acuerdo con algunas realizaciones, la relación de aspecto de escamas (Rf) está dentro de un intervalo de 5 a 2000, de 10 a 1000, de 12 a 500, de 12 a 200 o de 15 a 100.

25 De acuerdo con algunas realizaciones, el espesor de escamas (Tf) de la macropartícula es de como máximo 400 nm, como máximo 350 nm, como máximo 300 nm, como máximo 275 nm, como máximo 250 nm, o como máximo a 225 nm.

30 La Figura 10 ilustra esquemáticamente una escama de matriz y tales medidas características se muestran en una vista en sección transversal y en una vista superior de la escama. La escama ejemplar mostrada en esta figura ilustra el caso particular de una escama tentacular que tiene un cuerpo “central” del que se extienden apéndices más estrechos.

35 Ventajosamente, el método de acuerdo con las presentes enseñanzas puede proporcionar macropartículas de matriz de polímero hinchado en forma de escamas, dichas escamas son opcionalmente escamas tentaculares. Sin querer estar sujetos a ninguna teoría en particular, se cree que las nanopartículas de un agente de protección UV integrado en macropartículas de matriz de polímero en forma de escamas, y preferiblemente uniformemente dispersas en el mismo, puede proporcionar una protección significativamente mejor que partículas similares simplemente atrapadas en trozos amorfos de polímero o que recubren externamente tal núcleo de polímero.

40 Esto se ilustra en la Figura 9, en donde el panel A muestra esquemáticamente una vista en sección transversal de un ejemplo de polímeros de protección UV preparados de forma convencional en una superficie objetivo. Aquí, por ejemplo, las partículas de un agente de protección UV, incluso si quedan de alguna manera atrapadas en el polímero mediante técnicas de agitación típicas, generalmente residen en trozos de polímeros relativamente grandes y amorfos. Mediante tal método, es poco probable que las partículas del agente de protección UV se dispersen uniformemente dentro de la matriz de polímero. Además, no se esperaría que los trozos convencionales se extendieran uniformemente en la superficie a proteger, debido a su desventaja de forma. Por lo tanto, como se ilustra esquemáticamente en la vista superior en perspectiva del panel B, las partículas permanecerían en la superficie objetivo como agrupaciones distribuidas irregularmente. De manera entendible, tal distribución deja áreas no protegidas y la dispersión que puede resultar de los grupos de partículas de agente de protección UV puede reducir adicionalmente la eficacia de la composición incluso en las áreas que portan parte del agente de protección UV.

50 La Figura 9C ilustra esquemáticamente cómo las partículas de un agente de protección UV pueden integrarse y distribuirse en macropartículas de matriz de polímero hinchado, tales como escamas, y cómo estas últimas se pueden aplicar adecuadamente a una superficie objetivo, en virtud de sus formas relativamente planas. La vista superior esquemática de la misma, Figura 9D, muestra cómo se espera que las composiciones de la invención proporcionen por lo menos una de una distribución más uniforme de las nanopartículas de agente de protección UV dentro de los

elementos de la matriz, una cobertura más uniforme de la superficie objetivo por las macropartículas de la matriz de polímero hinchado, una distribución más uniforme de las nanopartículas del agente de protección UV en la superficie objetivo, una dispersión de luz reducida y una protección mejorada contra la radiación UV.

5 Además, la presencia de uno o más tentáculos en un elemento de matriz de escamas, como se ilustra en la vista superior proporcionada en la Figura 10, puede facilitar la redispersión de elementos de matriz producidos por el presente método. Como tal, los elementos de matriz pueden ser lo suficientemente grandes como para tender a separarse de su portador con el tiempo, la presencia de extensiones de los elementos puede servir para aumentar el impedimento estérico entre los macroelementos circundantes, de tal manera que cualquier conjunto de tales elementos estaría libre y fácilmente dispersable en elementos individuales después de una leve agitación.

10 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 su uso en la protección de un sujeto, tal como un sujeto humano, frente a un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones se proporciona protección de amplio espectro contra la radiación ultravioleta A y ultravioleta B.

15 En algunas realizaciones, la composición es para uso en la protección de la piel de un sujeto, frente a un efecto nocivo de la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones se proporciona amplia protección del espectro contra radiación ultravioleta A y radiación ultravioleta B.

En algunas realizaciones, se proporciona el uso de la composición para proteger el cabello de un sujeto, tal como un sujeto humano, contra la radiación ultravioleta, en algunas realizaciones contra la radiación ultravioleta A y la radiación ultravioleta B.

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

25 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 tal protección una composición de protección UV como se describe en la presente en una cantidad suficiente para lograr tal protección. En algunas realizaciones, la superficie es cabello. En algunas realizaciones, el cabello es cabello humano. En algunas realizaciones, el cabello no es cabello humano, es decir, cabello de animal. En algunas realizaciones, la superficie es una superficie de un objeto inanimado.

30 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona una composición como se describe aquí para uso en la protección de la piel de un sujeto contra la radiación ultravioleta, que comprende aplicar a la piel del sujeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV que comprende macropartículas de matriz de polímero hinchado (opcionalmente escamas) que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento, tal como un aceite; y una pluralidad de nanopartículas de un agente inorgánico de protección UV, cada una de las nanopartículas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con el cristal, las nanopartículas inorgánicas dispersándose e integrándose en las macropartículas de matriz de polímero hinchado.

35 En algunas de tales realizaciones, la composición de protección UV puede tener la forma de un producto para el cuidado de la piel adecuado para aplicación en la piel y/o por lo menos retención temporal sobre el mismo. 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, el método comprende aplicar al cabello del sujeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV como se divulga en el presente documento. 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 por lo menos una retención temporal sobre el mismo.

45 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, el método comprende aplicar a la superficie del objeto una cantidad eficaz de una composición de protección UV como se divulga en la presente. 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 por lo menos retención temporal en las mismas.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de macropartículas de matriz de polímero hinchado (opcionalmente escamas) que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento, tal como un aceite; y una pluralidad de nanopartículas de un agente inorgánico de protección UV, cada una de las nanopartículas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con el cristal, las nanopartículas inorgánicas se dispersan e integran en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, en la fabricación de una composición para la protección de la piel y/o el cabello de un sujeto contra la radiación ultravioleta.

55

De acuerdo con un aspecto adicional de algunas realizaciones de la divulgación, se proporciona el uso de macropartículas de matriz de polímero hinchado (opcionalmente escamas) que comprenden un polímero termoplástico hinchado con por lo menos un agente de hinchamiento, tal como un aceite; y una pluralidad de nanopartículas de un agente inorgánico de protección UV, cada una de las nanopartículas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con el cristal, las nanopartículas inorgánicas dispersándose e integrándose en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, en la fabricación de una composición para la protección de superficies exteriores de un objeto inanimado contra la radiación ultravioleta. La superficie exterior puede comprender la superficie de cualquier material, incluidos, entre otros, vidrio, telas, pieles, maderas, cartones, metales, plásticos, cauchos, materiales cerámicos y otros materiales estructurales.

En algunas realizaciones, el sujeto es un sujeto humano.

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

En algunas realizaciones, la composición de filtro solar como se divulga en el presente se aplica a la piel del sujeto antes o durante la exposición a la radiación UV. Ventajosamente, la composición se retiene por lo menos temporalmente. En algunas realizaciones, la composición se vuelve a aplicar cada 10 horas, 9 horas, 8 horas, 7 horas, 6 horas, 5 horas, 4 horas, 3 horas, 2 horas o cada hora durante la exposición a la radiación UV.

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

En algunas realizaciones, la composición debe aplicarse 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 incluso hasta 30 minutos antes del enjuague. En algunas realizaciones, el acondicionador o mascarilla para el cabello es para aplicarse al cabello sin enjuagar, de tal manera que el acondicionador o mascarilla para el cabello permanezca en el cabello.

Ejemplos

Materiales y métodos

Materiales

A- Materiales inorgánicos

El dióxido de titanio anatasa se adquirió de Sigma- Aldrich.

El titanato de bario se adquirió de Sigma-Aldrich.

El óxido de bismuto se adquirió de Sigma-Aldrich.

El vanadato de bismuto (BiVO₄, Sicopal® amarillo L 1600) se adquirió de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

El óxido de zinc dopado con manganeso (5% dopaje) se preparó como se divulga en el documento PCT/IB2016/051701.

El dióxido de titanio rutilo se adquirió de Tayca Corporation, Chuo-ku, Osaka, Japón.

El óxido de zinc se adquirió de Sigma-Aldrich.

B- Materiales orgánicos

Bynel® 2022, Bynel® 4157, Bynel® CXA 2002, Bynel® CXA E214, Bynel® CXA 3036, Bynel® CXA 3048, Bynel® CXA 3095, Bynel® CXA 3101, Bynel® CXA 4109, Bynel® CXA 41E687, Bynel® CXA E-326, Bynel® CXA E-369, Bynel® CXA E-374, Elvax® 460, Elvax® 550, Elvax® 650, Elvax® 660, Elvax® 760, Elvax® 770, Nucrel® 0407, Nucrel® 0609, Nucrel® 699, Nucrel® 0903, Nucrel® 0908, Nucrel® 0910, Nucrel® 925, Nucrel® 1202, Nucrel® 2940, Nucrel® 30707, Nucrel® 31001, Surlyn® 1554, Surlyn® 1652, Surlyn® 1702, Surlyn® 1801, y Surlyn® 9910, todos los polímeros termoplásticos, se compraron de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, E.U.A.

DISPERSUN® DSP-OL300 (ácido polihidroxiesteárico) se adquirió de INNOSPEC Performance Chemicals.

El ácido oleico se adquirió de Sigma-Aldrich.

Isopar L® (CAS 64742-48-9 fluido isoparafínico) se adquirió de Parchem, New Rochelle, Nueva York, E.U.A.

Lotader® 2308, Lotader® 2400, Lotader® 3200, Lotader® 3210, Lotader® 3300, Lotader® 3410, Lotader® 6200, Lotader® 8200 y Lotader® TX 8030, todos los polímeros termoplásticos se adquirieron de Arkema, Francia.

Pelemol® 256 (C12-15 alquil benzoato) se adquirió en Phoenix Chemicals, Overland Park, Kansas, E.U.A.

5 El dispersante Pelemol® PHS-8 (poliéster derivado de vegetales) se adquirió de Phoenix Chemicals, Overland Park, Kansas, E.U.A.

El dispersante PolyEFA (octildodecil/PPG-3 miristil éter dímero dilinoleato) se adquirió de Croda Inc.

Equipo

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

10 Analizador de tamaño de partícula (Dispersión de luz) Zetasizer Zen 3600 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.

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

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

Triturador de Mortero PULVERISETTE 2 de Fritsch, Idar-Oberstein, Alemania.

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

Perlas de zirconia de PingXiang Lier Ceramic Co., Ltd., PingXiang Park Road, China.

Perlas de zirconia Ytria de 3/16" de Glen Mills Inc., Clifton, Nueva Jersey, E.U.A.

20 Ejemplo 1: Preparación de nanopartículas de agente de protección UV

Se prepararon nanopartículas de agente de protección UV que comprendían por lo menos un cristal sólido (cristales de dióxido de titanio o vanadato de bismuto) a partir de dióxido de titanio o polvos de reserva de vanadato de bismuto, respectivamente. En general, tales polvos de reserva contenían partículas que tenían un tamaño de más de aproximadamente 5 µm, y pueden denominarse en lo sucesivo como los polvos gruesos. Los polvos gruesos se molieron en un molino de molienda Attritor usando un tamaño de lote de 200 g con carga sólida al 10% (20 g) como sigue.

30 Todos los materiales se pesaron usando una escala analítica. Se pesaron 20 g de dispersante (Pelemol® PHS-8, a menos que se indique lo contrario) y se dispersaron en aproximadamente 100 ml de agua desionizada. Se pesaron 20 g de dióxido de titanio o polvo grueso de vanadato de bismuto y se introdujeron en el líquido que contiene dispersante para proporcionar una relación de dispersante a material inorgánico de 1:1 (p/p) produciendo una suspensión del material inorgánico. Se añadieron 160 g de benzoato de alquilo C12-C15alquil benzoato. Se añadió agua para completar el tamaño del lote a 200 g, constituyendo el material inorgánico aproximadamente 10 % en peso de la muestra.

35 La suspensión de cristales inorgánicos sólidos en aceite se colocó en una maceta de zirconia con 2300g de cuentas de molienda de zirconia de 2 mm de diámetro. La maceta se colocó en el molino triturador y el molino se activó a 700 RPM durante 100 horas a 25°C. Debe observarse que los agentes de protección contra los rayos UV inorgánicos contemplados aquí se clasifican todos como materiales relativamente duros, con una dureza Mohs de no menos de aproximadamente 4 (por ejemplo, vanadato de bismuto) y de hasta por lo menos aproximadamente 7 (por ejemplo, dióxido de titanio). Tales niveles de dureza alternativamente se pueden proporcionar en la escala de Knoop en donde estos materiales muestran números de dureza entre 300 y 1000.

40 Después de 100 horas de molienda, el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas se determinó mediante Dispersión Dinámica de Luz, usando un analizador de tamaño de partícula Zetasizer Zen 3600. Una muestra de las nanopartículas molidas se diluyó adicionalmente en Isopar® L para formar una suspensión que tiene una concentración de sólidos inorgánicos de aproximadamente 0.1% en peso en aras de tales mediciones.

45 Los resultados representativos, que muestran el porcentaje del número de partículas de dióxido de titanio o vanadato de bismuto que tienen diámetros hidrodinámicos en el rango de 1-1000 nm se presentan en la Figura 1.

Como se muestra en la Figura 1, las nanopartículas de cristales sólidos inorgánicos en suspensión tenían diámetros hidrodinámicos de hasta aproximadamente 100 nm. La mayoría de las nanopartículas de vanadato de bismuto tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 20 nm y hasta aproximadamente 80 nm, con

5 un pico predominante alrededor de aproximadamente 30 nm. La mayoría de las nanopartículas de dióxido de titanio tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 30 nm y hasta aproximadamente 100 nm, con un pico predominante alrededor de aproximadamente 50 nm. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas preparadas como se describe aquí, a saber, el diámetro hidrodinámico máximo de un porcentaje de la población, se proporcionan en la Tabla 1 a continuación, en términos de porcentaje de número de partículas.

Tabla 1

Material	Diámetro Hidrodinámico Máximo			
	90.0%	95.0%	97.5%	99.0%
BiVO ₄	41.9 nm	48.5 nm	55.6 nm	65.7 nm
TiO ₂	78.6 nm	93.8 nm	114 nm	149 nm

10 Como puede verse en la Tabla 1, por lo menos el 95% de las nanopartículas de dióxido de titanio tienen un diámetro hidrodinámico (por lo tanto una dimensión característica) de 100 nm como máximo, mientras que por lo menos 99% de las nanopartículas de vanadato de bismuto tienen un diámetro hidrodinámico que no supera los 100 nm. Tales resultados ilustran la preparación de partículas que tienen un tamaño medio de partícula, en el presente caso evaluado por su diámetro hidrodinámico, muy por debajo de 100 nm, las presentes muestras comprenden incluso por lo menos 90% de nanopartículas que no exceden aproximadamente 80 nm.

15 Se prepararon nanopartículas adicionales de acuerdo con el mismo método, con aceites y/o dispersantes como se indica en la Tabla 2 a continuación en la que se proporciona la distribución de tamaño de las partículas resultantes (el tamaño se da en nanómetros, así como la desviación estándar pico) en términos del porcentaje de partículas de agente de protección UV. El índice de polidispersidad (PDI), que es una medida del ancho de la distribución del tamaño de partícula, es unitario, los índices de menos de 0.4 se consideran adecuados, los índices de menos de 0.2 o incluso 20 0.1 referente a poblaciones de nanopartículas "monodispersas" particularmente estrechas.

Tabla 2

Material inorgánico	Aceite	Dispersante	D _N 10	D _N 50	D _N 90	STD	PDI
TiO ₂ Anatasa	C12-15	Pelemol® PHS-8: PolyEFA (1:1)	54.7	77.2	136	37.1	0.13
TiO ₂ Anatasa	C12-15	Bynel® 2200	50.9	69.8	114	29.8	0.13
Titanato de bario	C12-15	Pelemol® PHS-8	38.0	52.0	80.3	18.7	0.16
Óxido de Bismuto	C12-15	Pelemol® PHS-8	29.9	40.6	61.2	14.6	0.34
Óxido de Bismuto	Isopar® L	Pelemol® PHS-8	35.5	47.9	71.5	15.7	0.18
Vanadato de bismuto	C12-15	Pelemol® PHS-8	24.8	33.9	51.3	11.9	0.22
TiO ₂ Rutilo	C12-15	Pelemol® PHS-8	38.6	52.4	78.6	17.4	0.15
Óxido de zinc	C12-15	Dispersun DSP-OL300	86.0	138.0	253	66.9	0.19
Óxido de zinc	Isopar® L	Ácido oleico	68.6	100	200	57.4	0.17
ZnO – dopado con Mn	C12-15	Pelemol® PHS - 8	37.6	51.2	78.9	18.6	0.36

Ejemplo 2: Selección de polímeros hinchables

ES 2 809 676 T3

5 Con el fin de evaluar la capacidad de hinchamiento de los polímeros termoplásticos mediante un agente de hinchamiento de interés, una cantidad de polímero conocido (generalmente en forma de perlas, tal como las proporcionan los proveedores) se pesó, se sumergió en una cantidad excelsa de aceite y se incubó durante una duración predeterminada a cualquier temperatura deseada. La mezcla resultante, que incluye preferiblemente un polímero hinchado, se dejó filtrar a través de una malla para eliminar el exceso de aceite no absorbido por el polímero. La matriz de polímero así aislada se pesó, y la cantidad de ganancia en peso se calculó, típicamente en porcentaje del peso original.

10 En un experimento, 30 g de polímeros se sumergieron en aproximadamente 100 ml de Isopar™L (fluido de isoparafina sintética de alta pureza) y se dejaron incubar durante 4 días a 50°C. Las ganancias de peso (% en peso del polímero nativo) se reportan en la Tabla 3 a continuación, así como la temperatura de fusión (T_m) y/o la temperatura de reblandecimiento (T_s) en grados Celsius, según lo estipulado por el proveedor en el análisis térmico. Los puntos de fusión informados generalmente se determinaron de acuerdo con ASTM D3418 y los puntos de reblandecimiento se reportan según ASTM D1525.

Tabla 3

Material	Proveedor	Gan. % en peso	T _m	T _s
Bynel® 2022	Du Pont	52.61	87°C	58°C
Bynel® 4157	Du Pont	26.86	127°C	93°C
Bynel® CXA 2002	Du Pont	47.01	91°C	60°C
Bynel® CXA 3036	Du Pont	82.19		
Bynel® CXA 3048	Du Pont	33.80		
Bynel® CXA 3095	Du Pont	34.35		
Bynel® CXA 3101	Du Pont	81.43	87°C	65°C
Bynel® CXA 4109	Du Pont	27.09		
Bynel® CXA 41E687	Du Pont	30.41	119°C	84°C
Bynel® CXA 214	Du Pont	78.64		
Bynel® CXA E-326	Du Pont	89.98		
Bynel® CXA E-369	Du Pont	106.66		
Bynel® CXA E-374	Du Pont	112.73		
Elvax® 460	Du Pont	80.41	88°C	64°C
Elvax® 550	Du Pont	53.50	85°C	62°C
Elvax® 650	Du Pont	43.44	95°C	65°C
Elvax® 660	Du Pont	39.03	96°C	74°C
Elvax® 760	Du Pont	31.03	100°C	82°C
Elvax® 770	Du Pont	33.71	96°C	80°C

ES 2 809 676 T3

Material	Proveedor	Gan. % en peso	T _m	T _s
Lotader® 2308	Atochem	65.26	112°C	65°C
Lotader® 2400	Atochem	46.76		
Lotader® 3200	Atochem	20.36	107°C	80°C
Lotader® 3210	Atochem	24.31	107°C	76°C
Lotader® 3300	Atochem	29.29	98°C	70°C
Lotader® 3410	Atochem	58.57	89°C	47°C
Lotader® 6200	Atochem	27.21	102°C	70°C
Lotader® 8200	Atochem	32.24	100°C	61°C
Lotader® TX 8030	Atofina	42.11	95°C	65°C
Nucrel® 0407 ACR	Du Pont	21.89	110°C	90°C
Nucrel® 0609 HAS	Du Pont	21.26	104°C	88°C
Nucrel® 0609 HS	Du Pont	21.58		
Nucrel® 0903	Du Pont	21.08	101°C	81°C
Nucrel® 0903 HS	Du Pont	24.36		
Nucrel® 0903 B	Du Pont	21.17		
Nucrel® 0908 HS	Du Pont	21.84	100°C	80°C
Nucrel® 0910 HS	Du Pont	23.34	103°C	86°C
Nucrel® 1202	Du Pont	23.81	99°C	75°C
Nucrel® 699	Du Pont	21.80	94°C	65°C
Material	Proveedor	Gan. % en peso	T _m	T _s
Nucrel® 925	Du Pont	28.14	92°C	67°C
Nucrel® 2940	Du Pont	42.41	83°C	48°C
Nucrel® 30707	Du Pont	20.33	102°C	84°C
Nucrel® 31001	Du Pont	23.57	99°C	79°C
Primacor® 3440	Dow	25.47	98°C	81°C
Surlyn® 1554	Du Pont	22.33		

Material	Proveedor	Gan. % en peso	T _m	T _s
Surlyn® 1652	Du Pont	22.64	100°C	79°C
Surlyn® 1702	Du Pont	28.43	93°C	65°C
Surlyn® 1801	Du Pont	23.15		
Surlyn® 9910	Du Pont	23.67	86°C	62°C

Como se puede ver en la tabla anterior, una variedad de polímeros termoplásticos pueden ser hinchables, es decir, ganar por lo menos un 20% en peso en las presentes condiciones experimentales, siendo el aceite Isopar™ L un ejemplo de tales agentes de hinchamiento.

- 5 Preferiblemente, la matriz de polímero hinchado debe retener un punto de reblandecimiento y/o punto de fusión suficientemente alto una vez combinado con un aceite que puede servir como un plastificante para el polímero. La temperatura de reblandecimiento y/o de fusión de la mezcla de polímero hinchable o matriz de polímero hinchado se puede determinar mediante DSC mediante procedimientos de rutina.

- 10 El punto de reblandecimiento de la matriz de polímero que incluye aproximadamente 22 % en peso de aceite hinchado en el polímero Nucrel® 699 se determinó por análisis térmico en un rango de 25 a 150°C a una velocidad de 10°C/min en un DSC Q2000 de TA Instruments. Mientras que un control de polímero nativo mostró una temperatura de transición de compensación a aproximadamente 88°C, con un pico de aproximadamente 100°C (la T_m proporcionada por el proveedor fue de aproximadamente 94°C), la matriz hinchada mostró temperaturas disminuidas de aproximadamente 74°C para la transición de compensación y aproximadamente 90°C para el pico, lo que sugiere que Isopar™ L actúa como un plastificante para este polímero.

Ejemplo 3: Preparación de macropartículas de matriz de polímero hinchado

- 20 Se añadieron 25 g de perlas de polímero Nucrel® 699 (copolímero de etileno y ácido metacrílico, que tiene un punto de fusión de 94°C, un punto de reblandecimiento de 65°C, y que han resultado hinchables de acuerdo con el Ejemplo 2) a 75 g de Isopar™ L (fluido de isoparafina sintética de alta pureza) para proporcionar una suspensión de perlas de polímero en aceite. La suspensión fue colocada en el mezclador planetario doble y se calentó a una temperatura de aproximadamente 100°C con un circulador de baño de agua caliente, y se mezcló durante aproximadamente 4 horas, hasta que se obtuvo una pasta blanda homogénea de polímero hinchado con aceite. A continuación, se dejó enfriar la pasta durante aproximadamente 12 horas a temperatura ambiente, con mezcla constante. La pasta resultante se procesó adicionalmente como se describe en el Ejemplo 4.

- 25 Ejemplo 4: Preparación de la composición que comprende macropartículas de matriz de polímero hinchado y agente de protección UV de nanopartículas

- 30 Se mezclaron 4 porciones en peso de la matriz de polímero hinchado, preparada como se describe en el Ejemplo 3 (que consiste en Nucrel® 699 e Isopar™ L) con 1 porción en peso de las nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV preparadas como se describe en el Ejemplo 1, las nanopartículas siendo dispersadas en aceite con un dispersante. Se agregaron 50-100 g de Isopar™ L a la mezcla de matriz de polímero hinchado y nanopartículas inorgánicas para dar un peso final de 200 g.

Se colocaron 200 g de la mezcla resultante en una maceta de Zirconia, se añadieron 2,500 g de perlas de Zirconia de 3/32" de diámetro a la maceta, y la maceta se colocó en el molino triturador.

- 35 La temperatura de la maceta se mantuvo a 25°C mientras que el molino se molió para moler el contenido de la maceta a 700 rpm durante 12 horas, dando como resultado una composición de acuerdo con las enseñanzas en el presente documento que comprenden nanopartículas inorgánicas de agente de protección UV dispersas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado.

- 40 Los diámetros hidrodinámicos de las macropartículas resultantes se determinaron como se describió anteriormente. El porcentaje (por número) de macropartículas de matriz de polímero hinchado que tienen diámetros hidrodinámicos en el rango de 1 - 50 µm se presentan en la Figura 2. Como se muestra en la Figura 2, las macropartículas de matriz obtenidas por este proceso tenían diámetros hidrodinámicos de hasta aproximadamente 10 µm. La mayoría de las macropartículas de matriz de polímero hinchado tenían diámetros hidrodinámicos en el rango de tamaño de aproximadamente 3 µm y hasta aproximadamente 10 µm, con un pico predominante alrededor de aproximadamente 4 µm. El análisis microscópico que se detalla a continuación determinó que la forma de los elementos de matriz
- 45 resultantes era similar a una escama.

Ejemplo 5: Absorbancia de dióxido de titanio dispersado en aceite y nanopartículas de vanadato de bismuto

Se midió la absorbancia de dióxido de titanio y nanopartículas de vanadato de bismuto en el rango de longitud de onda de 200-800 nm usando un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis con cubeta de cuarzo (vía de luz de 10 mm). El vehículo fluido en el que los materiales inorgánicos se molieron como se describe en el Ejemplo 1 (es decir, el aceite C12-C15 y el dispersante diluido a la misma medida que las nanopartículas (por ejemplo, para proporcionar una concentración de sólidos al 0.1% p.). El vehículo de fluido diluido, libre de nanopartículas, se incluyó como referencia con fines comparativos. Los resultados se presentan en la Figura 3.

Como se ve en la Figura 3, la absorbancia en el rango de longitud de onda de 280-400 nm se mostró tanto para el dióxido de titanio como para el vanadato de bismuto, en un patrón claramente distinto de la referencia que no tiene absorbancia significativa en este rango de longitud de onda.

Ejemplo 6: Absorbancia de dióxido de titanio y nanopartículas de vanadato de bismuto dispersas e integradas en macropartículas de matriz de polímero hinchado

Como las composiciones preparadas de acuerdo con el Ejemplo 4 ya no son adecuadas para la evaluación de la absorbancia como suspensiones diluidas, se utilizó una película delgada y seca de las composiciones preparadas de la siguiente manera. Se proporcionó un portaobjetos de microscopio de vidrio estándar como soporte. El portaobjetos se colocó sobre superficies planas de politetrafluoroetileno y los dos extremos del portaobjetos se cubrieron con tiras de cinta adhesiva de 50 micras de espesor. Se usó una varilla de vidrio para untar uniformemente 200 mg de las partículas del elemento de matriz sobre el portaobjetos de vidrio entre las dos tiras de cinta adhesiva. El portaobjetos de vidrio con las partículas del elemento de matriz untadas se colocó en un horno mantenido a 50°C durante 4 horas, después de lo cual las dos tiras de cinta adhesiva fueron retiradas. El portaobjetos de vidrio se colocó entonces (con la cara de la composición hacia arriba) sobre una placa caliente que tenía una temperatura de 100°C durante 30 segundos y luego se colocó un segundo portaobjetos de vidrio sobre la composición ablandada por calor. El portaobjetos de vidrio se dejó enfriar a temperatura ambiente, después de lo cual se retiró el portaobjetos de la cubierta exponiendo una película delgada y seca de la composición en estudio. Bajo tales condiciones de preparación de muestra, las nanopartículas de agente de protección UV integradas en los elementos de la matriz permanecen relativamente inmovilizados dentro de sus respectivos elementos de matriz. Las películas preparadas mediante este método típicamente tenían un espesor uniforme de aproximadamente 6 µm medido por un microscopio de escaneo láser confocal LEXT (Olympus Corporation).

La absorbancia de dióxido de titanio y nanopartículas de vanadato de bismuto dispersas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, en el rango de longitud de onda de 200- 800 nm, se midieron colocando portaobjetos de vidrio recubiertos con una película delgada de las composiciones en un espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis. Un portaobjetos de vidrio no recubierto y uno recubierto únicamente con las partículas del elemento de matriz desprovistas de las nanopartículas inorgánicas se incluyeron como referencias para fines comparativos. Los resultados se presentan en la Figura 4.

Como se ve en la Figura 4, se muestra la absorción en el rango de longitud de onda de 280-400 nm para ambos, el dióxido de titanio y las nanopartículas de vanadato de bismuto dispersas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, sin absorbancia en este rango de longitud de onda para la referencia de vidrio o para macropartículas de matriz de polímero hinchado solas. Debido a que un valor de absorbancia de aproximadamente 1 indica un bloqueo de UV de por lo menos aproximadamente 90%, se puede ver que en el presente experimento una composición de macropartículas de matriz de polímero hinchado que comprende nanopartículas del dióxido de titanio puede bloquear efectivamente la radiación UV hasta aproximadamente 370 nm, mientras que una composición de partículas del elemento de matriz que comprende nanopartículas de vanadato de bismuto puede bloquear la radiación a aproximadamente 450 nm, cubriendo completamente el rango de UV. Incluso a un valor de absorbancia de 2, que indica el bloqueo de hasta el 99% de la radiación, la composición de macropartículas de matriz de polímero hinchado que comprende las nanopartículas de vanadato de bismuto puede bloquear la radiación hasta aproximadamente 360 nm, es decir, todo el rango de UVB y parte del rango de UVA.

Los patrones de absorbancia de las nanopartículas de los dos agentes de protección UV aquí ejemplificados, aunque no idénticos, son muy similares si se miden en los medios de aceite líquido, donde tales partículas se dispersan y se someten libremente al movimiento browniano, o en los elementos de la película de matriz, en donde tales partículas están inmovilizadas. Es importante destacar que la falta sustancial de desplazamiento de rojo en las macropartículas de la matriz en comparación con la dispersión de aceite indica que las nanopartículas integradas en la matriz del polímero no se aglomeraron con respecto a sus dispersiones originales. Tal agregación de partículas habría causado una mayor dispersión y un desplazamiento de la curvas de absorbancia hacia mayores longitudes de onda, cuya extensión puede no ser deseada para aplicaciones particulares en las que las composiciones deberían ser preferiblemente invisibles sobre la superficie objetivo. Los presentes hallazgos apoyan que las nanopartículas están bien dispersas dentro de las macropartículas de matriz de las composiciones de acuerdo con la divulgación.

Ejemplo 7: Estudios con microscopio electrónico de barrido

El vanadato de bismuto y las nanopartículas de dióxido de titanio dispersadas e integradas en las macropartículas de matriz de polímero hinchado, como se prepararon en el Ejemplo 4, también se estudiaron por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM).

5 Las Figuras 5 y 6 muestran imágenes de nanopartículas de dióxido de titanio dispersas e integradas en macropartículas de matriz de polímero hinchado, en las que la Figura 6 es una versión ampliada de un elemento de matriz, como se muestra en la Figura 5.

Las figuras 7 y 8 muestran imágenes para nanopartículas de vanadato de bismuto dispersas e integradas en macropartículas de matriz de polímero hinchado, en donde la Figura 8 es una versión aumentada de un elemento de matriz como se muestra en la Figura 7.

10 Como se muestra en las Figuras, se obtuvieron nanopartículas tienen forma de esferoide con diámetros de menos de aproximadamente 100 nm, principalmente menos de aproximadamente 70 nm. Los grupos aparentes más grandes, en realidad, no se agregan, y se atribuyen a la presencia de nanopartículas separadas individuales dispuestas a diferentes profundidades a través del elemento de matriz. La buena correlación entre los diámetros de las nanopartículas inorgánicas cuando se mide en suspensión y en forma seca confirma la idoneidad del método descrito anteriormente para preparar nanopartículas de material inorgánico que tienen una dimensión característica (por ejemplo, un diámetro hidrodinámico) de hasta aproximadamente 100 nm.

15 Tal campo de visiones microscópicas puede analizarse adicionalmente para evaluar que las nanopartículas están dispersas de forma relativamente uniforme. Se dibujaron tres celdas de visión del mismo tamaño en la Figura 8, el número de partículas en cada celda fue contado, el número promedio por celda fue calculado y comparado a las medidas de cada celda. El número de nanopartículas en las celdas de visión seleccionadas difería del promedio de todas las celdas en menos del 30%.

Ejemplo 8: Determinación de la longitud de onda crítica

25 Con base en los espectros de absorbancia determinados en los Ejemplos 5 y 6, se calculó la longitud de onda crítica para nanopartículas de TiO_2 (D95 ~ 94 nm) y BiVO_4 (D95 ~ 49 nm) antes o después de la incorporación en las macropartículas de la matriz de polímero hinchado.

En resumen, para cuantificar la amplitud de la protección UV, la absorbancia de la composición de protección 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.

30 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 la que:

λ_c es la longitud de onda crítica;

$T(\lambda)$ es la transmitancia media para cada longitud de onda; y

35 $D\lambda$ es el intervalo de longitud de onda entre mediciones.

Las longitudes de onda críticas calculadas se presentan en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Material Inorgánico/paso	Longitud de onda crítica (nm)
Nanopartículas de BiVO_4 sin macropartículas de matriz de polímero hinchado	387
Nanopartículas de BiVO_4 dispersadas e incrustadas en macropartículas de matriz de polímero hinchado	385
Nanopartículas de TiO_2 sin macropartículas de matriz de polímero hinchado	378
Nanopartículas de TiO_2 dispersadas e incrustadas en macropartículas de matriz de polímero hinchado	371

Como se puede ver en la tabla anterior, las nanopartículas de materiales inorgánicos dispersados e integrados en macropartículas de matriz de polímero hinchado para formar las composiciones de acuerdo con las presentes enseñanzas permiten la retención del efecto de protección UV de las partículas, expresado por longitudes de onda críticas muy similares antes y después de dicha incorporación.

5 Aunque la divulgación se ha descrito junto con realizaciones específicas de la misma, es evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la técnica. En consecuencia, se pretende abarcar todas tales alternativas, modificaciones y variaciones que entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10 La cita o identificación de cualquier referencia en esta solicitud no debe interpretarse como una admisión de que tal referencia está disponible como técnica previa para la divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de protección UV que comprende:

escamas de matriz de polímero hinchado que comprenden un polímero termoplástico hinchado con un aceite; y

5 una pluralidad de nanopartículas que incluyen nanopartículas inorgánicas de por lo menos un agente inorgánico de protección UV, cada una de dichas nanopartículas inorgánicas comprende por lo menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con dicho cristal, en donde dichas nanopartículas inorgánicas se dispersan y se integran en dichas escamas de matriz de polímero hinchado;

10 en donde cada escama de dichas escamas de matriz de polímero hinchado tiene una longitud de escama (Lf), un ancho de escama (Wf) y un espesor de escama (Tf), teniendo dichas escamas de matriz de polímero hinchado una relación de aspecto de escama adimensional (Rf) definida por

$$Rf = (Lf * Wf) / (Tf)^2$$

en donde, con respecto a un grupo representativo que contiene por lo menos 10 de dichas escamas de matriz de polímero hinchado, una Rf promedio es de por lo menos 5;

en donde dicho agente inorgánico de protección UV tiene un Número de Dureza Mohs dentro de un rango de 3.5 a 8;

15 en donde dicha pluralidad de nanopartículas inorgánicas dentro de dicho grupo representativo tiene un tamaño medio de partícula (D_{N50}) de como máximo 100 nm.

2. La composición de protección UV de acuerdo con la reivindicación 1, en donde por lo menos una de dicha longitud de escama (Lf) y dicho ancho de escama (Wf) es de como máximo 50 μm , como máximo 25 μm , como máximo 10 μm , o como máximo 5 μm ; y/o

20 en donde dicho espesor de escama (Tf) es como máximo de 1000 nm, como máximo de 900 nm, como máximo de 750 nm, como máximo de 650 nm, como máximo de 600 nm, como máximo de 550 nm, como máximo de 500 nm, como máximo de 450 nm, como máximo de 400 nm, como máximo de 350 nm, como máximo de 300 nm, o como máximo de 250 nm; y/o

en donde dicha relación de aspecto de escamas (Rf) está dentro de un rango de 10 a 1000.

25 3. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, teniendo dichas nanopartículas inorgánicas por lo menos uno de:

(i) una distribución de tamaño de partícula unimodal; y

30 (ii) una distribución por lo menos bimodal que tiene un primer pico que representa una primera población de partículas que tiene un primer tamaño promedio y por lo menos un segundo pico que representa por lo menos una segunda población de partículas que tiene por lo menos un segundo tamaño promedio que excede dicho primer tamaño promedio, en donde un área bajo dicho primer pico excede un área acumulativa bajo dicho por lo menos un segundo pico, y opcionalmente,

en donde dichas nanopartículas tienen una distribución de tamaño de partícula (PSD) sobre una base de número de partículas, y una desviación estándar de dicha PSD es de como máximo 60 nm,

35 4. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 3, en donde una concentración de dicho aceite, con respecto a dicho polímero termoplástico, en las escamas de matriz de polímero hinchado cumple al menos uno de:

(a) estar dentro de un primer rango de 10 a 50%, en una base de peso por peso (p/p), y

(b) estar dentro de un segundo rango de 6 a 65%, en una base de volumen por volumen (v/v).

40 5. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 4, en donde dicho cristal inorgánico sólido comprende un cristal de un óxido de metal dopado o no dopado seleccionado opcionalmente del grupo que consiste en BaTiO_3 , Bi_2O_3 , BiVO_4 , TiO_2 , ZnO , ZnTiO_4 y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; y

en donde, cuando dicho óxido de metal está dopado, es dopado con un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cobre, hierro, manganeso y lantano.

45 6. La composición de protección UV de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 5, en donde, con respecto a dicho grupo representativo de dichas escamas de matriz de polímero hinchado, dicha D_{N50} es de como máximo 90 nm, como máximo 80 nm, como máximo 70 nm, o como máximo 60 nm; y/o

en donde por lo menos el 60%, de dicha pluralidad de nanopartículas tienen un tamaño de partícula acumulativo (D_{N60}) de como máximo 100 nm

5 7. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 6, en donde una concentración de dichas nanopartículas inorgánicas, con respecto a dicho polímero termoplástico, cumple al menos uno de:

- (a) estar dentro de un rango de 0.1 a 60%, en una base de peso por peso; y
 - (b) estar dentro de un rango de 0.01 a 20%, en una base de volumen por volumen;
- y/o

10 en donde una concentración de dichas nanopartículas inorgánicas, con respecto a la composición de protección UV, cumple al menos uno de:

- (a) estar dentro de un rango de 0.01 a 40%, 0.1 a 30%, o 1 a 20%, en una base de peso por peso; y
- (b) estar dentro de un rango de 0.01 a 20%, 0.01 a 15%, 0.1 a 10%, o 0.5 a 5%, en una base de volumen por volumen.

15 8. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 7, en donde dicho polímero termoplástico comprende al menos un polímero de etileno, polímero de etileno-ácido acrílico (EAA), polímero de etileno-ácido metacrílico (EMMA), polímero de acetato de etilvinilo (EVA), versiones sustituidas o modificadas del mismo y sus ionómeros, teniendo el polímero termoplástico o una combinación de los mismos preferiblemente 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 al menos 60 °C.

20 9. La composición de protección UV de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho dispersante tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de como máximo 9, como máximo 6, como máximo 4 o como máximo 3.

25 10. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 9, conteniendo la composición una concentración total de como máximo 5%, como máximo 4%, como máximo 3%, como máximo 2%, como máximo 1%, como máximo 0.5%, como máximo 0.1%, como máximo 0.05% de agentes orgánicos absorbentes de ultravioleta en una base de peso por peso, o que estén sustancialmente desprovistos de dichos agentes orgánicos absorbentes de ultravioleta; y/o conteniendo la composición una concentración total de como máximo 5%, como máximo 4%, como máximo 3%, como máximo 2%, como máximo 1%, como máximo 0.5%, como máximo 0.1%, como máximo 0.05% de agentes inorgánicos absorbentes de ultravioleta adicionales sobre una base de peso por peso, o que estén sustancialmente desprovistos de dichos agentes inorgánicos absorbentes de ultravioleta adicionales.

30 11. Uso de la composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 10, formulada como (a) una composición para el cuidado del cabello para su aplicación al cabello de animales humanos o no humanos; o (b) una composición de recubrimiento para su aplicación a una superficie inanimada, para la protección del cabello de un sujeto o un objeto inanimado contra un efecto nocivo de la radiación ultravioleta.

35 12. La composición de protección UV de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 10, formulada como una composición para el cuidado de la piel para su aplicación a pieles de animales humanos o no humanos para su uso en la protección de un sujeto contra el efecto nocivo de la radiación ultravioleta.

13. Un método para preparar una composición de protección UV, que comprende:

escamas de matriz de polímero hinchado que comprenden un polímero termoplástico hinchado con un aceite; y

40 una pluralidad de nanopartículas que incluyen nanopartículas inorgánicas de al menos un agente inorgánico protector de UV, comprendiendo cada una de dichas nanopartículas inorgánicas al menos un cristal inorgánico sólido y un dispersante asociado con dicho cristal, en donde dichas nanopartículas inorgánicas se dispersan y se integran en dichas escamas de matriz de polímero hinchado, de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 a reivindicación 12, comprendiendo el método:

45 (a) combinar dicho polímero termoplástico con un primer aceite, siendo dicho primer aceite igual o diferente de dicho aceite;

(b) mezclar dicha combinación de polímero termoplástico y primer aceite del paso (a) para obtener una pasta homogénea de matriz de polímero en donde el polímero termoplástico se hincha con dicho primer aceite;

50 (c) añadir dicha pluralidad de nanopartículas inorgánicas de agente inorgánico protector de UV a dicha pasta homogénea del paso (b), siendo dispersadas las nanopartículas inorgánicas con el dispersante en un segundo aceite, siendo dicho segundo aceite igual o diferente de dicho primer aceite; y

(d) moler una mezcla de nanopartículas inorgánicas y matriz de polímero obtenida en el paso (c), para reducir el tamaño de la matriz de polímero en escamas de matriz de polímero hinchado, mientras la pluralidad de nanopartículas de agente inorgánico de protección UV se dispersa e integra en dichas escamas de matriz de polímero hinchado

5 14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicha mezcla del paso (b) se realiza mientras se calienta dicha combinación a una temperatura de hinchamiento de 0°C a 20°C, de 0°C a 30°C, o de 0°C a 40°C por encima de una temperatura de fusión o temperatura de reblandecimiento de dicho polímero termoplástico; y/o

10 en donde la pasta homogénea obtenida en el paso (b) se enfría a una temperatura inferior a la más baja de la temperatura de fusión o temperatura de reblandecimiento de dicho polímero termoplástico y una temperatura de fusión o temperatura de reblandecimiento de dicha pasta homogénea, siendo realizado dicho enfriamiento antes del paso (c) o antes del paso (d).

15 El método de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 13 o reivindicación 14, en donde la molienda del paso (d) se realiza mientras se mantiene la mezcla a una temperatura inferior a la más baja de una temperatura de fusión o temperatura de reblandecimiento de dicho polímero termoplástico y una temperatura de fusión o temperatura de reblandecimiento de la pasta homogénea del paso (b); y/o

15 en donde subsecuente al paso (d) cualquiera del primer aceite y el segundo aceite se reemplaza opcionalmente parcialmente por un tercer aceite, constituyendo la combinación del primer aceite, el segundo aceite y el tercer aceite opcional, el aceite de las escamas de matriz de polímero hinchado de la composición de protección UV; y/o que comprende además añadir a dichas escamas de matriz de polímero hinchado por lo menos uno de un vehículo, un aditivo y un excipiente, cada uno independientemente adecuado para formar una composición tópica de protección UV.
20

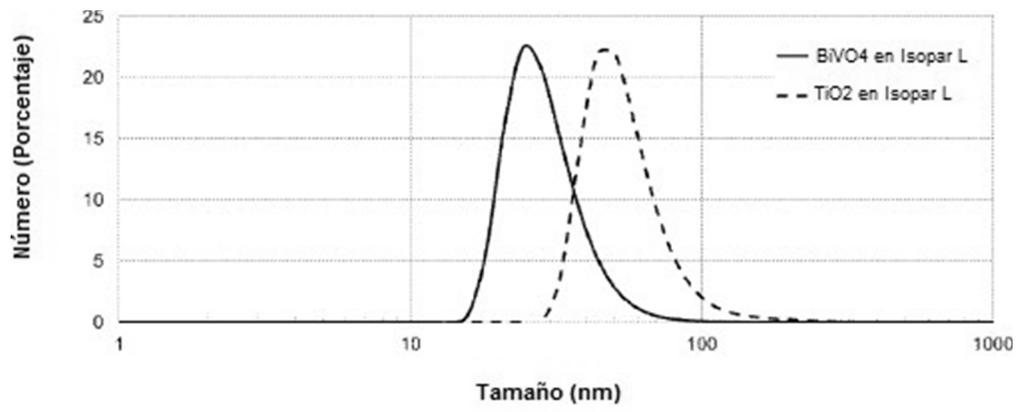


Fig. 1

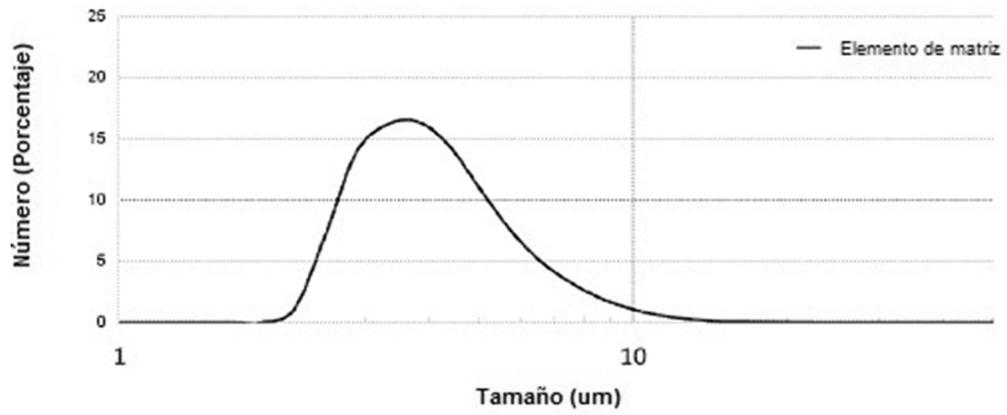


Fig. 2

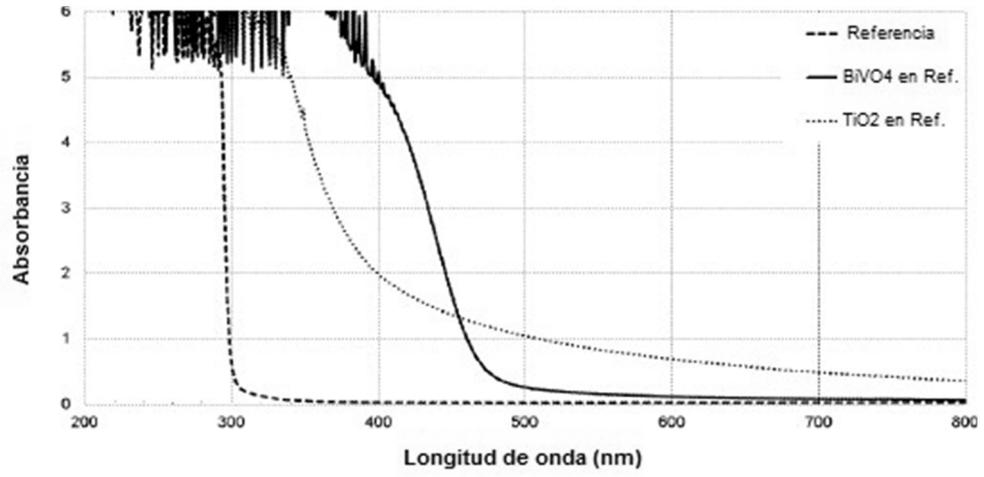


Fig. 3

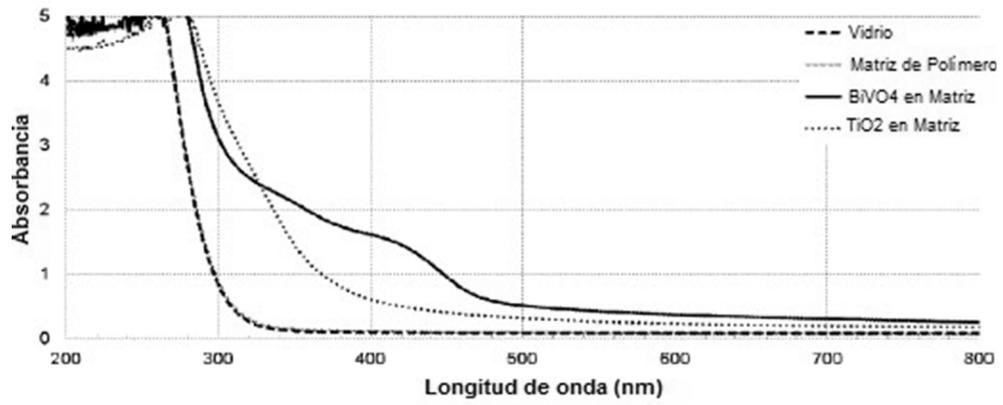


Fig. 4

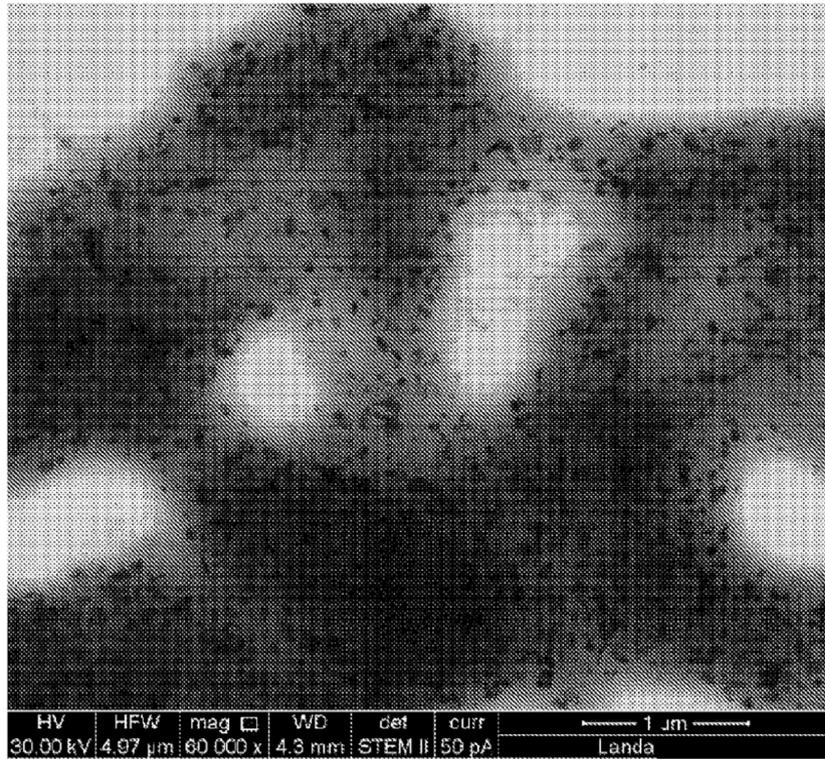


Fig. 5

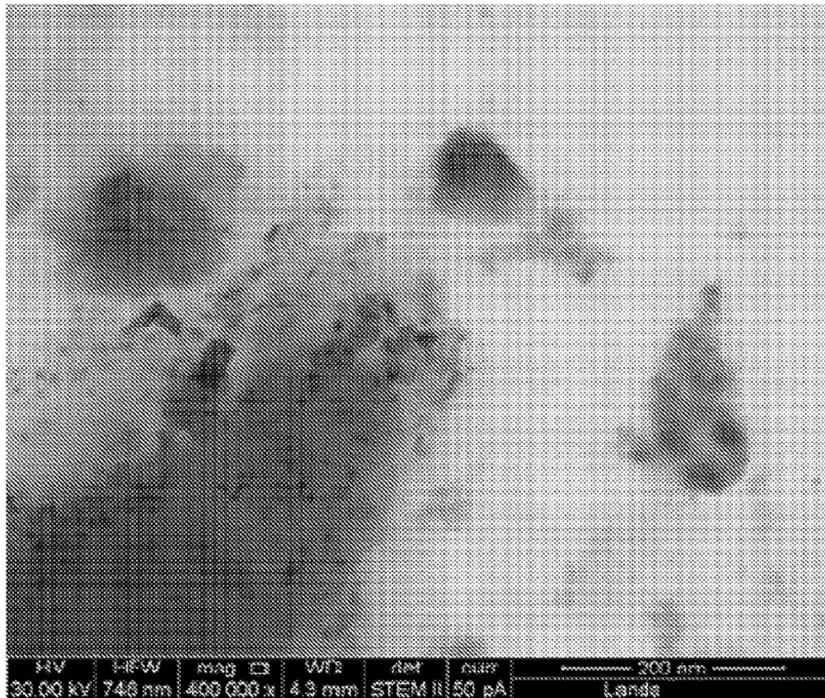


Fig. 6

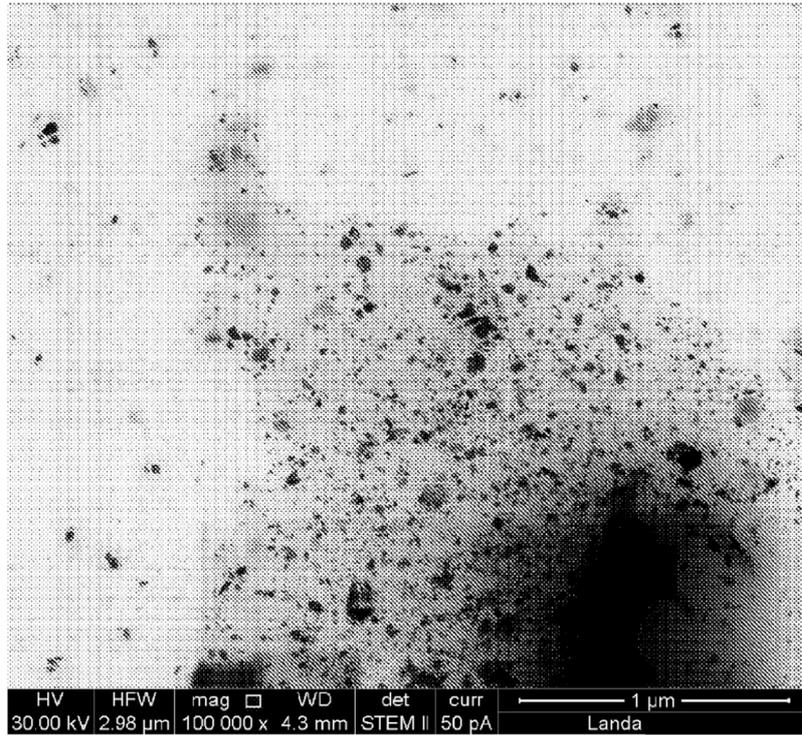


Fig. 7

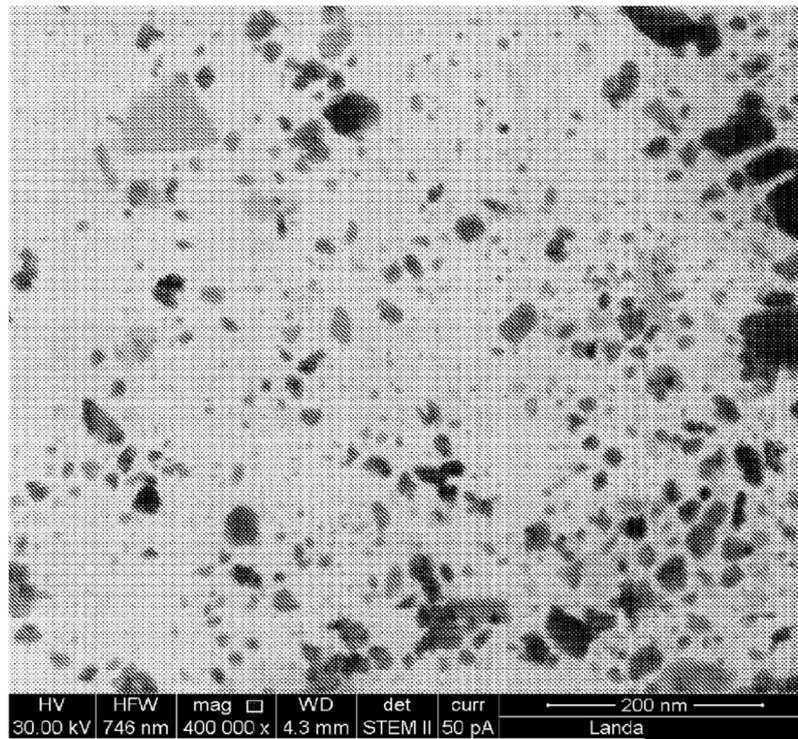


Fig. 8

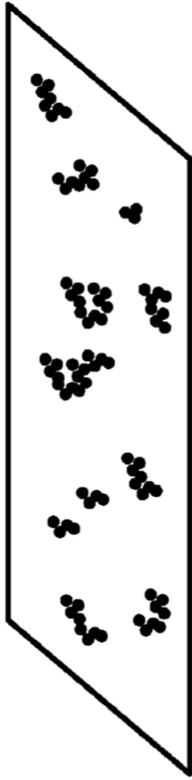


Fig. 9B

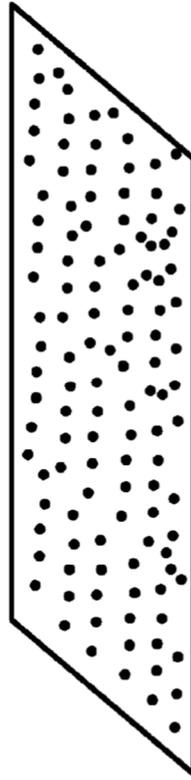


Fig. 9D



Fig. 9A



Fig. 9C

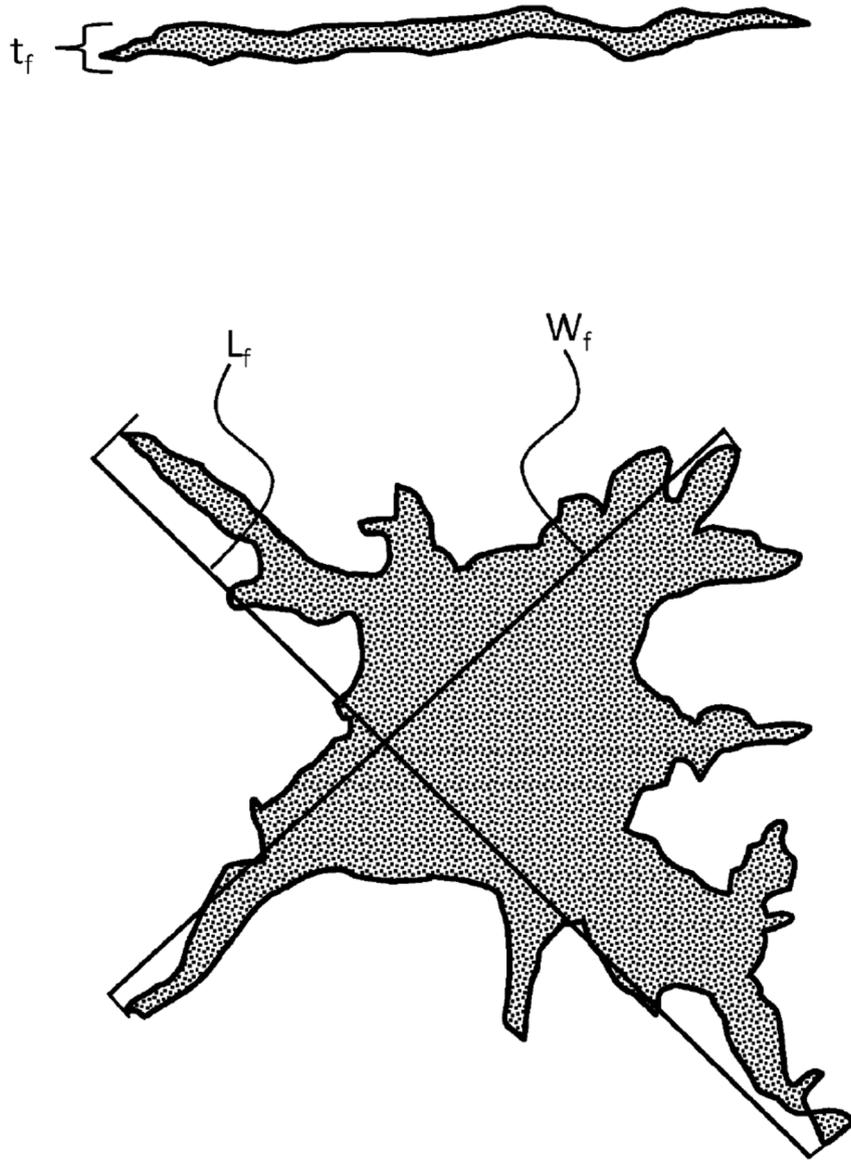


Fig. 10

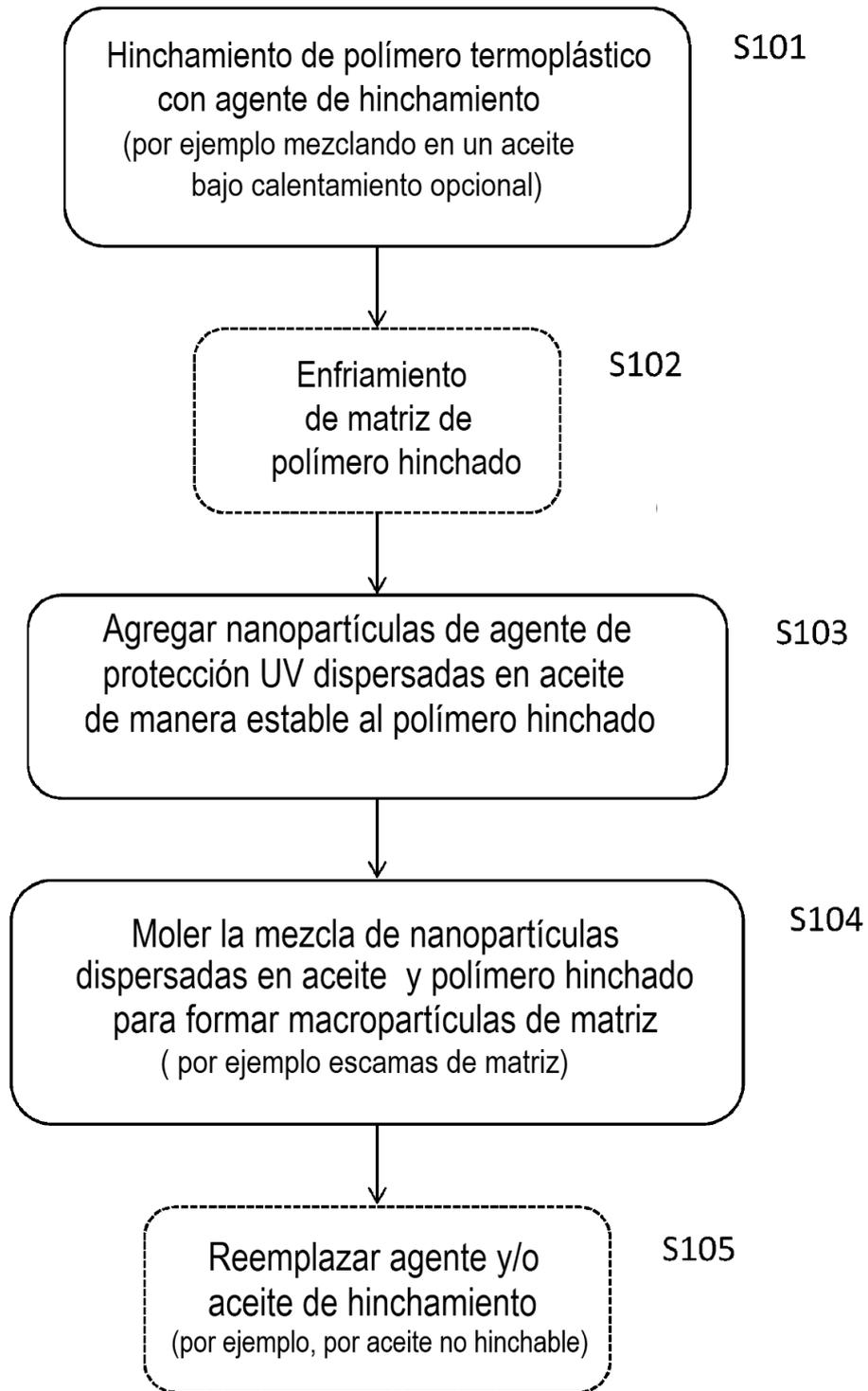


Fig. 11