



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 212 258**

⑤① Int. Cl.7: **A61K 7/42**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98900657 .2**

⑧⑥ Fecha de presentación: **15.01.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0973493**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2000**

⑤④ Título: **Filtros solares para proteger de la radiación solar.**

③⑩ Prioridad: **16.01.1997 IL 12002297**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2004

⑦③ Titular/es: **YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT
COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF
JERUSALEM
46 Jabotinsky Street
91 042 Jerusalem, IL
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑦② Inventor/es: **Avnir, David y
Cohen, Levy, David**

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

ES 2 212 258 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

Filtros solares para proteger de la radiación solar.

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a materiales sol-gel dopados con un protector solar útiles para proteger los tejidos corporales y otras superficies frente a la radiación ultravioleta (la expresión "radiación ultravioleta" empleada en la presente invención, a menos que se especifique otra acepción, incluye la radiación del intervalo 320-400 nm, denominada UVA, y la radiación del intervalo 280-320 nm, denominada UVB. La radiación ultra violeta se denomina, de aquí en adelante, radiación UV). La invención se refiere también a un método para preparar dichos materiales sol-gel dopados con un protector solar y a un método para proteger los tejidos corporales y otras superficies frente a la radiación UV, utilizando dichos protectores solares. Más específicamente, la presente invención se refiere a matrices sol-gel producidas por hidrólisis y polimerización por condensación de monómeros de alcóxidos de metal o semimetal a los que se añaden moléculas de protección solar antes o después de la hidrólisis del monómero, seguido, si fuera preciso, de un cambio de pH y de gelificación. Los materiales sol-gel dopados con un protector solar resultantes pueden obtenerse en casi cualquier forma o configuración y pueden aplicarse, como dispersiones o polvos, a los tejidos corporales y a otras superficies, de forma que se consigue una protección de los tejidos corporales y otras superficies consiguiendo de este modo protección de los tejidos corporales y superficies contra los efectos perjudiciales de la radiación solar, sin que se presente el indeseable contacto directo entre los ingredientes del producto químico protector solar y los tejidos corporales.

Antecedentes de la invención

Los protectores solares son ingredientes químicos que generalmente se aplican tópicamente a la piel y al cabello (pelo) para protegerlos de los efectos perjudiciales de la radiación solar, especialmente contra la radiación ultravioleta (UV).

Existe la evidencia de que una exposición prolongada a la luz del sol es la causa de la creciente frecuencia de carcinogénesis, pigmentación, anomalías y lesiones precancerosas de la piel tal como queratosis actínica, melanomas y cánceres de piel no melanómicos, así como del envejecimiento acelerado de la piel y de cambios indeseados en la calidad del cabello.

Los protectores solares se clasifican normalmente en dos clases principales. La primera incluye los protectores solares químicos que absorben la radiación del sol y por lo tanto reducen la cantidad de radiación UV que llega a la piel. Los protectores solares químicos pueden subdividirse en ocho familias de derivados: para-aminobenzoatos, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos, alcanforos y diversos productos químicos. La segunda clase incluye los protectores solares físicos, que reflejan, dispersan o impiden físicamente que la luz UV llegue a la superficie de la piel. Los protectores solares físicos son principalmente óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc y también vaselina roja.

Los protectores solares esencialmente deben ser químicamente inertes, muy fotoestables y ni sensibilizantes ni fotosensibilizantes. Sin embargo, según más de 200 informes publicados relativos a todas las prin-

cipales familias de protectores solares químicos, los agentes protectores solares provocan dermatitis tanto de contacto como de fotocontacto (Dromgoole y Maibach, In Sunscreens, eds N.J. Lowe, N.A. SAT; Marcel Dekker: N.Y., 1990, Capítulo 20). En otras publicaciones se ha informado de que los compuestos protectores solares comúnmente utilizados experimentan reacciones de fotodescomposición (Roscher *et al.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 80: 417-421, 1994). Además, aunque mucha gente utiliza protectores solares, está aumentando la frecuencia con la que se presenta el cáncer de piel en todo el mundo. Una posible explicación es que los protectores solares podrían estimular, más que prevenir, los cánceres relacionados con el sol. Es más, se ha hallado (Knowland *et al.* FEBS Letters, 324: 309-313, 1993) que el ingrediente comercial de protector solar Padimato-O es un agente mutágeno a la luz del sol. El Padimato-O excitado por la luz del sol se cree que produce radicales libres que atacan directamente al ADN.

Los protectores solares físicos, especialmente titanio (dióxido de titanio), tal como se describe en Chemical Abstracts 124:153660 aunque se considera que son "relativamente seguros", se sabe que son fotosensibilizantes capaces de romper enlaces covalentes (U. Stafford, K.A. Gray y P.V. Kamat, Heterogeneous Chem Rev, 3, 77-104, 1996).

Por lo tanto, es muy necesario poder aislar los agentes protectores solares químicos y físicos del cuerpo, manteniendo por otra parte tanto su actividad de protección solar como su compatibilidad con las preparaciones cosméticas.

La Patente de EE.UU. N° 5.223.250 y la Patente WO 95/28912 describen la oclusión de los ingredientes de un protector solar en polímeros orgánicos. Sin embargo, los polímeros orgánicos presentan el gran inconveniente de que no proporcionan fotoestabilidad, que es un requisito de la máxima importancia en la matriz de un protector solar. Tanto la fotodegradación, como la fotooxidación y la fotoreactividad de los polímeros orgánicos está bien documentada (resumida en J.F. Rabeck, Photodegradation of Polymers; Springer: Berlin, 1996). Tampoco los vehículos plásticos, como los de las patentes antes mencionadas, son capaces de ocluir herméticamente los aditivos. Se sabe que las moléculas pequeñas se difunden, hacia dentro y hacia afuera, en estos polímeros haciendo incompleto su aislamiento de los tejidos corporales.

El CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 124, N° 12, Abstract N° 153660, describe la preparación de escamas de titanio para su empleo en protectores solares. Estas escamas vítreas son protectores solares físicos que tienen grandes cristales y bolitas esféricas plásticas transparentes y este documento se refiere a un polvo que tiene partículas inorgánicas.

El documento EP-A-0281034 se refiere a una composición aromática que consta de sustancias aromáticas que están encapsuladas y/o clatradas en una matriz polímera. Este documento describe cómo liberar un compuesto aromático de una matriz, de manera que se ponga en contacto con el cuerpo.

La presente invención se refiere a materiales sol-gel dopados con un protector solar, es decir, protectores solares químicos que están dopados en una matriz sol-gel transparente, con el propósito de proteger los tejidos corporales (la expresión "tejidos corporales" de la presente invención se refiere a los tejidos corporales que están expuestos a la luz del sol, tales

como cabello, piel y uñas) y otras superficies (el término "superficie" de la presente invención se refiere a superficies que están expuestas a la luz del sol y que pueden dañarse por la exposición a la radiación UV) contra la radiación ultravioleta (UV), a un método para la preparación de estos materiales sol-gel dopados con un protector solar y a un método para la protección de los tejidos corporales y otras superficies expuestas a la luz del sol, contra la radiación UV, empleando dichos protectores solares.

En la presente invención la expresión "sol-gel dopado con un protector solar" se refiere a moléculas o polímeros protectores solares (capaces de absorber o desviar la radiación UV) cuando están dopados a una matriz sol-gel.

La expresión "protector solar químico" de la presente invención se refiere a ingredientes químicos que absorben la radiación del sol y que por tanto reducen la cantidad de radiación UV que llega a la piel o a otras superficies.

Las Patentes de EE.UU. números 5.292.801 y 5.300.564 (Avnir *et al*) describen la preparación de la matriz sol-gel vitrocerámica inorgánica porosa obtenida por hidrólisis y polimerización por condensación de alcóxidos de metal o semimetal que producen materiales de tipo óxido, tales como SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO y materiales similares, así como sus mezclas y sus derivados orgánicos con enlace covalente. Debido a las temperaturas relativamente bajas que se necesitan para la preparación de matrices sol-gel, las moléculas orgánicas pueden doparse en la matriz.

Las matrices sol-gel dopadas con moléculas orgánicas se describen por ejemplo en el documento EP 0281034 en el que las moléculas orgánicas son moléculas de un perfume y en el documento Patent Abstracts of Japan Publication N° 08099838 en el que las moléculas orgánicas son moléculas colorantes.

La matriz sol-gel de la presente invención es térmicamente y fotoquímicamente estable, al contrario de los vehículos plásticos antes mencionados (patentes de EE.UU. 5.223.250 y WO 95/28912), y puede soportar fácilmente una duración normal de exposición a la luz solar. También, al contrario de lo que ocurre con los vehículos plásticos de los documentos anteriormente citados, no tiene lugar ninguna lixiviación de los agentes de protección solar ocluidos desde la matriz sol-gel, de manera que no se produce ningún contacto directo de las moléculas del protector solar con los tejidos corporales.

La presente invención se refiere a un método sencillo de preparar una matriz que ocluye moléculas de cualquier protector solar, y proporciona, por primera vez, un protector solar estable, seguro y medioambientalmente adecuado.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a materiales sol-gel dopados con un protector solar útiles para proteger los tejidos corporales, tales como la piel, las uñas y los cabellos y otras superficies contra la radiación solar.

Las matrices sol-gel son transparentes a la radiación UV en el intervalo por encima de 250 nm y los agentes protectores solares dopados son protectores solares químicos capaces de absorber la radiación UV en el intervalo por encima de 250 nm. Los agentes protectores químicos pueden ser para-aminobenzoatos, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos, alcanfores. Esta invención no

se limita de ningún modo a los ejemplos dichos de agentes protectores solares. En la presente invención se puede utilizar cualquier molécula, resto o partícula protectora solar química. Las matrices sol-gel pueden ser partículas de cualquier forma o configuración, de 0,01 a 100 micrómetros de diámetro, o pueden ser películas finas, revestimientos de fino espesor o estar en forma monolítica.

La presente invención se refiere también a un método de preparación de materiales sol-gel protectores solares químicos dopados que consiste en polimerizar por condensación al menos un monómero seleccionado entre alcóxidos metálicos, alcóxidos de semimetales, ésteres metálicos, ésteres semimetálicos y de entre los monómeros de fórmula M(R)_n(P)_m, en la que M es un elemento metálico o semimetálico (tal como silicio, titanio, cinc, aluminio, circonio), R es un sustituyente hidrolizable (tal como alcóxidos, arilóxidos, ésteres carboxílicos, grupos aciloxi, grupos dicetonato, grupos aza hidrolizables y cloro), n es un número entero de 2 a 6, P es un sustituyente no polimerizable o un resto o derivado de un protector solar y m es un número entero de 0 a 6, en presencia de al menos un ingrediente químico protector solar, que da como resultado la oclusión de los ingredientes protectores solares dentro de la matriz sol-gel formada.

Preferiblemente, los ingredientes protectores solares se añaden a la mezcla polimerizante, bien antes o después de la hidrólisis del monómero, seguida, si fuera necesario, por un cambio de pH y por una gelificación. La polimerización también puede llevarse a cabo en presencia de un co-aditivo funcional que no sea un protector solar, tal como ingredientes cosméticos o ingredientes para proporcionar color, para controlar la lixiviación, controlar la transparencia/opacidad, controlar la acidez/basicidad, controlar la hidrofobicidad/hidrofilicidad.

La polimerización puede llevarse a cabo en condiciones ácidas, neutras o básicas para formar un gel poroso, un xerogel (gel seco) o una suspensión coloidal.

La presente invención se refiere a un método para la protección de los tejidos corporales y otras superficies contra la radiación UV, que consiste en revestir dichos tejidos o superficies corporales con la matriz sol-gel que ocluye los ingredientes del protector solar químico como se ha descrito, y las mezclas y composiciones cosméticas, farmacéuticas o industriales que contienen al menos un tipo de partícula sol-gel dopada como se ha descrito que se incorpora al cosmético u otro vehículo para aplicarse tópicamente sobre los tejidos corporales o sobre otras superficies.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a materiales sol-gel dopados con un protector solar útiles para proteger los tejidos corporales y otras superficies contra la radiación ultravioleta (UV), a un método para preparar dichos protectores solares y a un método para proteger los tejidos corporales y otras superficies contra la radiación UV, empleando dichos protectores solares. En la presente invención las matrices sol-gel se forman por hidrólisis y polimerización por condensación de monómeros de alcóxidos de metal y semimetal a los que se añaden moléculas protectoras solares bien antes o después de la hidrólisis del monómero seguida, si fuera necesario, por un cambio de pH o por gelificación. Los materiales sol-gel dopados con un protector solar resultantes puede obtenerse de casi

cualquier forma o configuración y pueden aplicarse, como dispersiones o polvos, a los tejidos corporales u otras superficies, consiguiendo de esa forma la protección de los tejidos o superficies corporales contra los perniciosos efectos de la radiación solar, sin que se produzca el indeseado contacto directo entre los ingredientes químicos protectores solares y los tejidos corporales.

Al contrario de cualquiera de los protectores solares conocidos hoy, las matrices sol-gel dopadas de la presente invención tienen las siguientes ventajas:

- La matriz sol-gel es transparente a la radiación UV del intervalo superior a 250 nm, permitiendo por tanto que la radiación UVA y UVB penetre a través de la partícula sol-gel e interactúe con la molécula protectora solar ocluida.

- La matriz sol-gel es térmica y fotoquímicamente estable (al contrario de lo que ocurre con los vehículos plásticos), y soporta fácilmente la duración normal de la exposición a la luz del sol y por mucho más tiempo.

- La preparación de las matrices sol-gel dopadas de protección solar es sencilla; es posible la oclusión física directa durante la polimerización del sol-gel y no se precisa ningún tipo de reacción con la propia molécula protectora solar.

El método de la presente invención no está limitado al tipo de ingredientes protectores solares empleado porque puede ser ocluida cualquier molécula protectora solar.

Aspectos que son importantes para las preparaciones cosméticas

La matriz sol-gel puede permanecer visiblemente transparente cuando se aplica sobre tejidos humanos, como, por ejemplo, en el caso de la matriz sol-gel de SiO₂.

Las partículas sol-gel dopadas con protector solar pueden obtenerse en varios tamaños, incluso descendiendo a niveles de submicrómetros. Las partículas pueden prepararse en diversas formas, incluyendo partículas esféricas que son preferibles para un contacto suave con la piel. Prácticamente puede conseguirse cualquier tamaño y forma deseadas, desde microscópica a macroscópica.

La relación hidrofobicidad/hidrofilicidad de la superficie de las partículas sol-gel puede controlarse por medio de una adecuada selección de los monómeros (p.ej., usando derivados de trialcóxidosilano). Del mismo modo, puede controlarse la relación acidez/basicidad de las partículas.

Las moléculas protectoras solares ocluidas no están en contacto directo con la piel. Cada molécula o partícula del protector solar dopada está aislada individualmente, lo que evita contactos o interacciones fotoquímicas con impurezas, productos de fotodescomposición, moléculas adyacentes del protector solar u otros ingredientes del vehículo cosmético. En consecuencia, puede obtenerse una preparación cosmética de protección solar con un amplio espectro de absorción incorporando al menos dos tipos de partículas sol-gel, dopadas con protector solar, bien por coclusión o por oclusión en diferentes partículas, que difieran en sus espectros de UV. Puesto que las moléculas de protección solar dopadas tienen una estabilidad térmica y fotoquímica mejorada durante su exposición a la luz solar, aumenta la duración del almacenamiento de estos materiales y sus preparaciones o mezclas cosméticas para otros usos.

No se produce ninguna lixiviación del agente pro-

tektor solar ocluido, desde la matriz al vehículo cosmético.

La matriz sol-gel dopada con protector solar puede tener un amplio espectro de absorción, incluyendo tanto las regiones UVA como UVB, si el protector solar dopado difiere en sus espectros UV. Debido a su completo aislamiento de la matriz, el protector solar ocluido no colorea ni descolorea la piel y no mancha la ropa. También, los protectores solares ocluidos son inodoros cuando se aplican sobre la piel o el cabello.

No es posible que tenga lugar ningún tipo de depósito de cristales del protector solar. La cristalización es una de las causas principales para la necesidad de emplear mayores concentraciones de protector solar para obtener los valores deseados del factor de protección solar (abreviadamente SPF por sus iniciales en inglés *sun protection factor*).

Las pequeñas partículas del material sol-gel dopado se mezclan de manera óptima en las preparaciones cosméticas.

Las matrices sol-gel, tales como la sílice, no son alérgicas y son biocompatibles. Cuando el vehículo cosmético protector solar se elimina al lavar el cuerpo, el protector solar ocluido es mucho menos contaminante que la molécula libre, que sí es contaminante. La sílice es inocua para el medio ambiente y también lo es la molécula ocluida en ella.

La matriz sol-gel se obtiene básicamente polimerizando por condensación monómeros de los que al menos uno se elige entre el grupo formado por alcóxidos metálicos, alcóxidos semimetálicos, ésteres metálicos, ésteres semimetálicos y entre monómeros de fórmula M(R)_n(P)_m en la que M es un elemento metálico o semimetálico, R es un sustituyente hidrolizable, n es un número entero de 2 a 6, P es un sustituyente no polimerizado y m es un número entero de 0 a 6. El elemento metálico o semimetálico puede ser silicio, titanio, cinc, aluminio o circonio, el sustituyente hidrolizable puede estar incluido en el grupo formado por alcóxidos, arilóxidos, ésteres carboxílicos, grupos aciloxi, grupos dicetonato, grupos aza hidrolizables y cloro y el sustituyente no polimerizado puede emplearse para dar color, para controlar la lixiviación, control de transparencia/opacidad, control de acidez/basicidad o control de hidrofobicidad/hidrofilicidad o puede ser un resto o derivado de un protector solar.

Los co-aditivos no protectores solares pueden ser ingredientes cosméticos o para proporcionar color, controlar la lixiviación, controlar la transparencia/opacidad, controlar la acidez/basicidad, controlar la hidrofobicidad/hidrofilicidad.

Ejemplos de monómeros adecuados son por ejemplo, los alcóxidosilanos (como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, etc.) que producen cristales sol-gel de tipo sílice (SiO₂). Otros monómeros preferidos son los que llevan a la formación de matrices sol-gel de ZnO y TiO₂ (p.ej., di-terbutóxido de cinc y triisopropóxido de titanio).

La policondensación está asociada con la gelificación de un sol, que después de secarse se densifica por medio de un suave calentamiento para formar una matriz sólida llamada xerogel. El momento óptimo para añadir las moléculas del protector solar es o bien antes o después de la hidrólisis del monómero, seguido, si fuera necesario, por un cambio de pH, que es seguido a continuación por una gelificación. Las propiedades de la matriz sólida final vienen da-

das por las condiciones químicas y físicas del procedimiento de preparación, p.ej., la relación metal/agua (p.ej., silano/agua), el pH, la ausencia o presencia de catalizadores, la temperatura, el tiempo de secado y la incorporación de aditivos orgánicos tal como agentes

tensoactivos. El material dopado puede obtenerse en casi cualquier forma, incluyendo partículas esféricas que son preferibles para conseguir un suave contacto con la piel.

Los métodos para obtener dispersiones y polvos finos incluyen: molienda, evitar la gelificación del sol por dilución; cambios de pH; adición de tensioactivos; técnicas de pulverización; y crecimiento controlado, como enseña la técnica general aplicada a los coloides (L.H. Clint *et al.*, Faraday Discuss. 95,219,1993). Asimismo se pueden obtener partículas multicapa.

Dicha invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes experimentos y ejemplos. Estos experimentos y ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención sino solamente demostrarla y clarificarla.

Según un procedimiento típico se preparan mezclas que contienen el monómero de alcoxisilano (típicamente tetraetoxisilano o tetrametoxisilano (TMOS)) y agua, en diferentes proporciones de silano/agua/alcohol (tal como etanol o metanol). Ejemplos de tales mezclas son las que contienen 18 mmoles de TMOS, 50 mmoles de metanol y bien 18 mmoles o 72mmoles de agua destilada. Se hace que las mezclas polimericen con catalizadores básicos o ácidos. En un caso típico, se emplea la catálisis ácida añadiendo 0,425 mmoles de HCl. En etapa sol, se añaden de 0,10 a 0,64 mmoles de protector solar, dependiendo del factor SPF deseado (generalmente los ma-

teriales protectores solares están en concentraciones adecuadas para valores de SPF entre 2 y 50), cualquier producto químico protector solar puede añadirse en esta etapa, siendo los ejemplos típicos ácido para-aminobenzoico (PABA) como representativo de los protectores solares de para-aminobenzoatos y octilmetoxicinamato como ejemplo de los protectores solares de cinamato. Otros protectores solares utilizables en esta etapa son salicilatos, la familia de las benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos, alcanfores y complejos metálicos.

La gelificación se lleva a cabo a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio cubierto con un hoja de aluminio. Después de que haya tenido lugar la gelificación se perfora la hoja de aluminio, lo que permite la lenta evaporación del disolvente hasta que se forman los xerogeles secos. El material seco se muele a continuación hasta obtener un polvo fino. Las micropartículas del xerogel dopado pueden revestirse con una segunda capa de materiales sol-gel dispersándolas en una mezcla de TMOS/agua/metanol con relaciones molares 1/4/2,8, respectivamente y agitando durante seis horas. Las partículas se separan y se secan a vacío durante 10 horas a una temperatura de 353°K.

Se llevaron a cabo ensayos de lixiviación tomando muestras de 0,1 - 0,15 g de cada tipo de partículas dopadas y sumergiéndolas en un matraz con 4 ml de metanol. El matraz se taponó y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Se separaron las partículas sumergidas y se secaron durante 10 horas a 323°K. La oclusión demostró ser estanca (sin lixiviación) y fotoestable, después de una prolongada exposición a la luz solar (típicamente de 7 horas).

REIVINDICACIONES

1. Materiales sol-gel dopados con un protector solar útiles para proteger tejidos corporales seleccionados de piel, uñas y cabellos contra la radiación solar, en los que los materiales protectores solares dopados son moléculas químicas protectoras solares capaces de absorber la radiación UV en el intervalo de más de 250 nm.

2. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 1, en los que los protectores solares químicos se eligen entre para-aminobenzoatos, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos y alcanfores.

3. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 1, en los que las matrices sol-gel de dichos materiales sol-gel son transparentes a la radiación UV en el intervalo de más de 250 nm, que incluyen las regiones UVA y UVB.

4. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 1, en los que las matrices sol-gel de dichos materiales sol-gel son partículas, bien secadas o dispersadas en estado de sol.

5. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 4, en los que las partículas tienen de 0,01 a 100 micrómetros de diámetro.

6. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 4, en los que las partículas de sol-gel tienen forma esférica.

7. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 1, en los que las matrices sol-gel de dichos materiales sol-gel son películas delgadas o revestimientos delgados.

8. Materiales sol-gel dopados con un protector solar según la reivindicación 1, en los que las matrices sol-gel de dichos materiales sol-gel tienen la forma de un monolito.

9. Un método para la preparación de materiales sol-gel dopados con un protector solar, que comprenden polimerizar por condensación al menos un monómero seleccionado entre alcóxidos metálicos, alcóxidos semimetálicos, ésteres metálicos, ésteres semimetálicos y monómeros de la fórmula $M(R)_n(P)_m$, en la que M es un elemento metálico o semimetálico, R es un sustituyente hidrolizable, n es un número entero de 2 a 6, P es un sustituyente no polimerizable o un resto (o derivado) de un protector solar y m es un número entero de 0 a 6, en presencia de al menos un ingrediente químico de protección solar, que produce la oclusión de los ingredientes de protección solar en la matriz formada sol-gel de dichos materiales sol-gel.

10. Un método según la reivindicación 9, en el que los ingredientes de protección solar se añaden después de la hidrólisis del monómero, seguida por un cambio de pH y gelificación.

11. Un método según la reivindicación 9, en el que los ingredientes de protección solar se añaden a la mezcla de polimerización antes de la hidrólisis del monómero.

12. Un método según la reivindicación 9, en el que la polimerización se lleva a cabo también en presencia de un co-aditivo funcional no protector solar.

13. Un método según la reivindicación 9, en el que la polimerización se lleva a cabo en condiciones ácidas, neutras o básicas para formar un gel poroso, xerogel (gel seco) o suspensión coloidal.

14. Un método según la reivindicación 9, en el que

el elemento metálico o semimetálico se elige entre silicio, titanio, cinc, aluminio, circonio y el sustituyente hidrolizable se elige entre alcóxidos, arilóxidos, ésteres carboxílicos, grupos aciloxi, grupos dicetonato, grupos aza hidrolizables y cloro y el sustituyente no polimerizable es para proporcionar color, control de lixiviación, control de transparencia/opacidad, control de acidez/basicidad o control de hidrofobicidad/hidrofilicidad o es un resto (o derivado) de protector solar.

15. Un método según la reivindicación 9, en el que los ingredientes de protección solar son protectores solares químicos.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que los protectores solares químicos se eligen entre para-aminobenzoatos, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos, alcanfores y diversos productos químicos.

17. Un método según la reivindicación 12, en el que los co-aditivos no protectores solares son ingredientes cosméticos o para dar color, control de lixiviación, control de transparencia/opacidad, control de acidez/basicidad, control de hidrofobicidad/hidrofilicidad.

18. Un método según la reivindicación 17, en el que los ingredientes cosméticos son perfumes.

19. Un método según la reivindicación 9, en el que el sol-gel se obtiene como dispersión fina o como polvo moliendo o deteniendo el sol de la gelificación por dilución o por cambios de pH o añadiendo tensioactivos o por medio de técnicas de pulverización o empleando crecimiento controlado.

20. Un método según la reivindicación 9, en el que los materiales de protección solar están en una concentración adecuada para valores SPF entre 2 y 50.

21. Un método para la protección de tejidos corporales y otras superficies contra la radiación UV, que comprende revestir dichos tejidos corporales o superficies con la matriz sol-gel de dichos materiales sol-gel que ocluye ingredientes protectores solares según la reivindicación 1.

22. Mezclas y composiciones cosméticas, farmacéuticas o industriales, que contienen al menos un tipo de partícula dopada según la reivindicación 1 que está incorporada en un cosmético u otro vehículo para aplicarse tópicamente a tejidos corporales o a otras superficies.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
