



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 315**

51 Int. Cl.:
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08021273 .1**
96 Fecha de presentación : **08.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2080789**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Pigmentos de relleno.**

30 Prioridad: **17.12.2007 EP 07024443**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2011

73 Titular/es: **MERCK PATENT GmbH**
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Schmidt, Christoph;**
Schoen, Sabine y
Noguchi, Tamio

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

ES 2 362 315 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

Pigmentos de relleno

5 Esta invención se refiere a pigmentos de relleno basados en sustratos en forma de escamas que están recubiertos con una capa que contiene sulfato de bario y al menos dos óxidos y/o hidróxidos metálicos. Estos pigmentos de relleno son muy apropiados para aplicaciones cosméticas.

10 Se conoce el uso de polvos laminados, por ejemplo mica, como moscovita o sericita, o materiales arcillosos, como caolín o talco, al ser estas materias prima para la preparación de polvos de relleno que son especialmente útiles en cosmética. Estos polvos de relleno por sí mismos no poseen las propiedades necesarias, es decir, adhesión y extensión, para el uso en diversos tipos de cosméticos, como polvos faciales, maquillaje y similares. Por consiguiente, se mezclan tradicionalmente con aditivos, como dióxido de titanio, jabones metálicos y/o carbonato cálcico.

15 El documento EP 0 142 695 B1 describe pigmentos basados en mica recubierta con sulfato de bario. Estos pigmentos son apropiados para el uso en bases como polvos faciales, etc. gracias a sus propiedades táctiles y ópticas. Sin embargo, estos pigmentos de relleno tienen desventajas particulares como fotoactividad y apariencia blanquecina.

El objeto de la presente invención fue proporcionar un pigmento de relleno fotoestable basado en sustratos en forma de escamas que no tiene brillo, proporciona buena sensación en la piel y una apariencia natural.

20 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que los pigmentos de relleno con poca o ninguna fotoactividad que, además de una sensación extraordinariamente suave en la piel, tienen una buena extensibilidad en aplicaciones y muestran una característica de ocultación que favorece el aspecto natural de la piel. Por consiguiente, esta invención se refiere a pigmentos de relleno que se caracterizan porque un sustrato en forma de escamas se recubre con sulfato de bario y al menos dos óxidos y/o hidróxidos metálicos.

25 La invención también se refiere a un proceso para la preparación de un pigmento de relleno en escamas. Gracias a las propiedades ventajosas, los pigmentos según la invención son universalmente apropiados para un gran número de aplicaciones muy diferentes. La presente invención también se refiere, en consecuencia, al uso de estos pigmentos de relleno en cosméticos, pinturas, revestimientos, plásticos, películas, preparaciones de flujo libre y preparaciones secas como gránulos, pastillas, etc.

30 Asimismo, la invención se refiere a formulaciones cosméticas, como por ejemplo maquillajes, polvos compactos, polvos sueltos, barras de labios, etc. que incluyen el pigmento de relleno según la invención. El pigmento de relleno es muy apropiado como pigmento difusor de la luz, lo que significa que tiene una relación equilibrada de transparencia, dispersión y reflexión. Puesto que dispersa la luz para minimizar la visibilidad de las arrugas, el pigmento de relleno es muy útil para maquillajes, productos anti-arrugas y correctores dérmicos.

35 Los pigmentos de relleno según la invención se basan en sustratos en forma de escamas. Los sustratos adecuados son escamas de mica natural o sintética, filosilicatos, dióxido de silicio, dióxido de estaño, dióxido de circonio, vidrio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, fluoruro de magnesio y/u óxido de hierro o mezclas de los mismos. El sustrato del pigmento de relleno según la invención consiste preferiblemente en escamas de mica (sintética y natural), escamas de Al_2O_3 , escamas de vidrio, talco, caolín, escamas de SiO_2 y más preferiblemente de mica.

40 Las escamas de SiO_2 preferidas tienen un grosor de capa uniforme y se producen preferiblemente de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 93/08237 en una cinta sinfín por solidificación e hidrólisis de una solución de vidrio soluble. En este documento, «grosor de capa uniforme» significa una tolerancia de grosor de capa del 3 al 10%, preferiblemente del 3 al 6% del grosor total de capa seca de las partículas. Las partículas de dióxido de silicio en forma de escamas están generalmente en forma amorfa.

45 Los sustratos base preferidos son las escamas de vidrio, debido a sus superficies suaves y su alta transparencia. El tamaño de los sustratos base no es crucial *per se* y se puede ajustar a la solicitud en particular. Se da especial preferencia a las escamas de vidrio que tienen un grosor promedio $< 2 \mu m$. Las escamas más finas generalmente no se pueden emplear en los procesos de impresión habituales y en acabados de pintura exigentes. Las escamas de vidrio finas proporcionan una mejor sensación en la piel comparadas con las escamas gruesas con grosores $> 1 \mu m$. Por consiguiente, las escamas de vidrio tiene preferiblemente grosores $< 1 \mu m$, en particular $< 0,9 \mu m$, de forma muy particularmente preferible $< 0,7 \mu m$. Se da particular preferencia a las escamas de vidrio que tienen
50 grosores de $0,25-0,7 \mu m$. El diámetro de las escamas de vidrio es preferiblemente de $20-200 \mu m$, de forma particularmente preferible de $10-60 \mu m$ y más preferiblemente $\leq 40 \mu m$. Las escamas de vidrio con estas dimensiones están disponibles en el mercado y/o se pueden preparar mediante procesos conocidos, como por ejemplo, soplado en tubo (Nippon Sheet Glass) o proceso giratorio (Glassflake Ltd.)

Se da particular preferencia a escamas de Al_2O_3 dopadas o no dopadas. Las escamas de Al_2O_3 apropiadas son, por ejemplo, las que se describen en el documento JP 3242561 B.

5 El diámetro de los sustratos normalmente es inferior a 100 μm , preferiblemente inferior a 50 y más preferiblemente $\leq 40 \mu\text{m}$. El grosor es de 50-2000 nm, preferiblemente de 50-1000 nm y de forma particularmente preferible de 50-500 nm.

La relación de aspecto promedio de los sustratos en forma de escamas, es decir, la relación del valor medido de longitud promedio, que corresponde al diámetro promedio aquí, respecto al valor medido del grosor promedio, va normalmente de 2 a 2000, preferiblemente de 2 a 1000 y de forma particularmente preferible de 2 a 200.

10 Antes de la aplicación sobre el sustrato de la capa de sulfato de bario y/o las capas de óxido metálico se puede depositar también opcionalmente una capa dieléctrica delgada donde $1,4 < n < 2,7$ ($n =$ índice de refracción). Un recubrimiento de este tipo, por ejemplo sobre escamas de vidrio, puede consistir, por ejemplo, en una capa de SiO_2 o una capa de ZnO , preferiblemente una capa de SiO_2 con un grosor de 2-20 nm.

Los pigmentos de relleno según la invención contienen 5-200% en peso, preferiblemente 5-100% en peso y más preferiblemente 10-50% en peso de sulfato de bario basado en el sustrato.

15 La capa de sulfato de bario se combina con al menos dos óxidos metálicos. La relación de peso del sulfato de bario y los óxidos metálicos puede variar desde 1:10 a 5:1, dependiendo de las propiedades deseadas, por ejemplo, el poder de ocultación y el color del polvo de relleno.

20 En el caso de que la capa de sulfato de bario contenga dióxido de titanio, este puede encontrarse en la variedad alotrópica anatasa o rutilo. La variedad alotrópica preferida es el rutilo. La capa de rutilo se puede preparar según el proceso descrito en el documento EP 0 271 767.

Los óxidos/hidróxidos metálicos preferidos se seleccionan a partir de TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y los hidróxidos correspondientes, así como combinaciones de los mismos.

Además, la capa de sulfato de bario también puede estar dopada con negro de carbono y/o colorantes orgánicos o inorgánicos, donde la proporción de dopante no debe sobrepasar el 10% en peso, basado en la capa de BaSO_4 .

25 En una realización preferida, adicionalmente el pigmento de relleno se puede recubrir con un colorante seleccionado entre el grupo compuesto por rojo carmín, azul de Prusia, rosa brillante indantreno, derivados de 1,4-diceto-pirrolpirrol, derivados de tioíndigo, índigo, trifenilmetano, azo, antraquinona, ftalocianina o indantreno, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , BiVO_4 , CoAl_2O_4 o Fe_3O_4 .

30 Si la capa de TiO_2 consiste esencialmente en rutilo, preferiblemente se realiza el revestimiento de área completa o parcial con núcleos de SnO_2 antes del recubrimiento con TiO_2 . Esta capa tan delgada de SnO_2 tiene grosores máximos de 20 nm, preferiblemente ≤ 10 nm, más preferiblemente ≤ 5 nm. La capa de SnO_2 también se puede distribuir sobre la superficie o el sustrato como puntos simples.

35 La fotoestabilidad de los pigmentos de relleno se puede incrementar con una capa de SiO_2 en la superficie del pigmento de relleno final. Estos pigmentos tienen la ventaja adicional de que muestran poca o ninguna reacción con dihidroxiacetona (DHA), que se usa a menudo en cosméticos autobronceadores.

40 El sustrato base se puede recubrir con una capa combinada que contiene el sulfato de bario y al menos dos óxidos metálicos. Además, es posible aplicar primero la(s) capa(s) de óxido metálico sobre el sustrato base y después la capa de sulfato de bario o bien la capa de sulfato de bario en el sustrato base y después la(s) capa(s) de óxido metálico. La capa de óxido metálico consiste en al menos un óxido metálico. La capa de óxido metálico puede ser una capa combinada de óxido metálico consistente en al menos dos óxidos metálicos diferentes o dos capas de diferentes óxidos metálicos. En general, es posible cualquier orden de las capas de óxido y el sulfato de bario.

Los pigmentos de relleno preferidos tienen las estructuras de capa siguientes:

El óxido metálico 1 y el óxido metálico 2 pueden ser el mismo o diferentes. En una realización preferida el óxido metálico 1 y el óxido metálico 2 son diferentes.

45 sustrato

1ª capa: BaSO_4

2ª capa: óxido metálico 1

- 3ª capa: óxido metálico 2 o
 sustrato
- 1ª capa: óxido metálico 1
- 2ª capa: BaSO₄
- 5 3ª capa: óxido metálico 2 o
 sustrato
- 1ª capa: óxido metálico 1
- 2ª capa: óxido metálico 2
- 3ª capa: BaSO₄ o
- 10 sustrato
- 1ª capa: mezcla de BaSO₄ + óxido metálico 1
- 2ª capa: óxido metálico 2 o
 sustrato
- 1ª capa: óxido metálico 1
- 15 2ª capa: mezcla de BaSO₄ + óxido metálico 2 o
 sustrato
- 1ª capa: mezcla de BaSO₄, óxido metálico 1 y óxido metálico 2.
- Los pigmentos de relleno especialmente preferidos tienen las estructuras de capa siguientes:
- sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- 20 sustrato + mezcla de SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- sustrato + mezcla de SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + SiO₂
- sustrato + SiO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- sustrato + SiO₂ + SnO₂ + BaSO₄
- sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + rojo carmín
- 25 sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + azul de Prusia
- sustrato + SnO₂ + BaSO₄ / TiO₂
- sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + SiO₂
- sustrato + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂ + SiO₂
- sustrato + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂ + SiO₂
- 30 sustrato + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄ + SiO₂
- sustrato + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂

sustrato + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄

- 5 Los pigmentos de relleno se preparan de manera que las partículas de sustrato o las mezclas de partículas de sustrato se resuspenden en agua y una sal de bario hidrolizable, respectivamente, se añaden al menos dos soluciones de sal metálica diferentes o una sal metálica y una solución de silicato, preferiblemente una solución de silicato sódico, a un pH apropiado para la hidrólisis y que se selecciona de tal modo que el sulfato de bario y los óxidos o hidróxidos metálicos precipitan directamente sobre los sustratos sin que se produzcan precipitaciones secundarias. Normalmente, el pH se mantiene constante mediante la adición medida simultánea de una base y/o un ácido. Posteriormente, los pigmentos son separados, lavados y secados en general a 50-150°C durante 6-18 h y opcionalmente calcinados durante 5-120 minutos, pudiéndose optimizar la temperatura de calcinación respecto al recubrimiento presente en cada caso. En general, las temperaturas de calcinación se encuentran entre 500 y 1.000°C, preferiblemente entre 600 y 900°C. Si se desea, los pigmentos se pueden separar, secar y opcionalmente calcinar tras la aplicación del recubrimiento de sulfato de bario y después resuspender para la precipitación de la otra capa de óxido metálico.
- 10
- 15 Para la preparación de la capa de sulfato de bario se puede emplear una solución que contiene iones bario, todas las sales de bario hidrosolubles, como por ejemplo, cloruro de bario, hidróxido de bario y nitrato de bario. Por su precio ventajoso, su pronta disponibilidad y su elevada pureza, se prefiere el cloruro de bario. Para la preparación de la solución que contiene iones sulfato, se pueden emplear todos los sulfatos solubles, como por ejemplo, oxisulfato de titanio, sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato magnésico, bisulfato sódico o bisulfato potásico, así como ácido sulfúrico.
- 20 Las cantidades en que se emplean los reactivos no son particularmente críticas por sí mismas. En particular, la cantidad de sulfato de bario precipitado sobre el sustrato o capa de óxido metálico puede variar dentro de unos límites amplios, dependiendo de las propiedades deseadas con respecto a la fuerza adhesiva, la extensión y la transparencia en la piel.
- 25 Preferiblemente, las suspensiones de partida contienen aproximadamente el 5-10 por ciento en peso del sustrato en escamas, y la solución de sulfato y la solución de sal de bario se añaden a las mismas como soluciones acuosas que contienen aproximadamente el 5-25 por ciento en peso de la sal respectiva. Preferiblemente, la sal de bario se usa en una cantidad de 0,8-0,98 Ba²⁺ mol por mol de sulfato. Tras el recubrimiento con el sulfato de bario, normalmente el pigmento se separa, se lava con agua y se seca.
- 30 En la etapa siguiente también se precipita un óxido o hidróxido metálico, además de la capa de sulfato de bario. Las capas de óxido metálico se aplican preferiblemente mediante métodos de química húmeda que se han desarrollado para la preparación de pigmentos nacarados. Los métodos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 y en otros documentos de patentes y otras publicaciones conocidas por el experto en la materia.
- 35 Como alternativa a la preparación por etapas descrita anteriormente, el polvo de relleno también se puede preparar mediante precipitación simultánea o posterior del sulfato de bario y las sales metálicas en un proceso en un solo recipiente.
- 40 Si se desea, los pigmentos formados también se pueden colorear con colorantes, y éstos pueden ser muy ventajosamente usados junto con los aditivos, convencionales para este propósito, en polvos faciales y preparaciones similares.
- 45 Usando los procedimientos anteriores u otros equivalentes se conseguirá el recubrimiento firmemente adherente deseado, es decir, el recubrimiento permanecerá sobre el sustrato durante todo el periodo de validez de uso de los pigmentos. Mediante pequeñas cantidades de óxidos metálicos coloreados se puede conferir una sombra de color a los pigmentos, que puede ser atractivo para usos especiales.
- 50 Para incrementar la estabilidad frente a la luz, el agua y la intemperie, frecuentemente es aconsejable someter el pigmento de relleno acabado, dependiendo del área de uso, a un post-recubrimiento o un post-tratamiento. Son post-recubrimientos o post-tratamientos apropiados, por ejemplo, los procesos descritos en la patente alemana 22 15 191, DE-A 31 51 354, DE-A 32 35 017 o DE-A 33 34 598. Este post-recubrimiento aumenta más la estabilidad química y fotoquímica o simplifica la manipulación del pigmento, en particular, la incorporación en varios medios. Para mejorar la humectabilidad, la dispersabilidad y/o la compatibilidad con los medios del usuario, es posible aplicar, por ejemplo, recubrimientos funcionales de Al₂O₃ o ZrO₂ o mezclas de los mismos sobre la superficie de los pigmentos. También son posibles los post-recubrimientos orgánicos, por ejemplo con silanos, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0 090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, US 5,759,255, US 5,571,851, WO 01/92425 o en J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 y siguientes y P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, págs. 471-493.
- 55

Los pigmentos de relleno según la invención son versátiles y se pueden emplear en muchas áreas. Por consiguiente, la presente invención se refiere, asimismo, al uso de pigmentos de relleno según la invención en cosméticos, pinturas, tintas, tintas de impresión, recubrimientos, plásticos, películas, para la elaboración de preparaciones de pigmentos de flujo libre y preparaciones secas como gránulos, pastillas, etc.

5 En el caso de los cosméticos, los pigmentos de relleno según la invención son particularmente apropiados para productos y formulaciones en productos para el cuidado de la piel y productos anti-arrugas como maquillajes, polvos, polvos sueltos, etc.

10 La concentración de los pigmentos de relleno en el sistema de aplicación que se tiene que pigmentar va generalmente del 0,5 al 95% en peso, preferiblemente del 1 al 80% en peso y en particular del 5 al 70% en peso. Generalmente depende de la aplicación específica y puede superar el 90% en el caso de los polvos sueltos. No se establecen límites para las concentraciones de los pigmentos de relleno según la invención en la formulación.

Preferiblemente,

- las emulsiones contienen un 0,1-30% en peso, en particular un 1-15% en peso,
- 15 - las emulsiones que contienen pigmentos comprenden un 0,1-50% en peso, en particular un 1-15% en peso, dependiendo de la textura,
- las pastas de dientes contienen un 0,1-60% en peso, en particular un 1-50% en peso,
- los productos basados en aceite/cera sin agua comprenden un 0,1-75% en peso, en particular un 0,5-65% en peso,
- los productos en polvo contienen un 0,1-95% en peso, en particular un 1-75% en peso,

20 de los pigmentos de relleno según la invención, basado en la formulación en conjunto.

Los pigmentos de relleno según la invención se pueden emplear de forma ventajosa tanto en cosméticos de belleza o de tratamiento.

25 Además, los pigmentos de relleno se pueden mezclar con rellenos punteros disponibles en el mercado. Los rellenos que se pueden mencionar son, por ejemplo, mica natural y sintética, perlas de vidrio o polvo de vidrio, polvo de nailon, polvos de polimetilmetacrilato, resinas de melamina puras o rellenas, talco, vidrios, caolín, óxidos o hidróxidos de aluminio, magnesio, calcio o cinc, BiOCl, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato cálcico, carbonato magnésico, carbono, nitruro de boro y combinaciones físicas o químicas de estas sustancias. No hay restricciones con respecto a la forma de las partículas del relleno. De acuerdo con los requisitos, pueden ser, por ejemplo, en forma de escamas, esféricas, en forma de aguja, cristalinas o amorfas.

30 Por supuesto, los pigmentos de relleno según la invención también se pueden combinar en las formulaciones con materias primas cosméticas y auxiliares de cualquier tipo. Estos incluyen, entre otros, aceites, grasas, ceras, formadores de películas, tensioactivos, antioxidantes, como por ejemplo, vitamina C o vitamina E, estabilizadores, intensificadores del olor, aceites de silicona, emulsionantes, solventes, como por ejemplo etanol, acetato de etilo o de butilo, conservantes y auxiliares que generalmente determinan propiedades de aplicación, como por ejemplo, 35 espesantes y aditivos reológicos, como por ejemplo, bentonitas, hectoritas, dióxidos de silicona, silicatos de Ca, gelatinas, hidratos de carbono de alto peso molecular y/o auxiliares de superficie activa, etc.

40 Las formulaciones que comprenden las mezclas de pigmentos según la invención pueden ser del tipo lipófilo, hidrófilo o hidrófobo. En el caso de formulaciones heterogéneas que tienen fases discretas acuosas y no acuosas, las mezclas de pigmentos según la invención pueden estar presentes en cada caso en solo una de las dos fases o distribuidas alternativamente sobre ambas fases.

El pH de las formulaciones puede estar entre 1 y 14, preferiblemente entre 2 y 11, y de forma particularmente preferible entre 5 y 8.

45 Además, los pigmentos según la invención pueden combinarse con principios activos cosméticos. Principios activos adecuados son, por ejemplo, repelentes de insectos, filtros UV inorgánicos, como por ejemplo, TiO₂, filtros protectores frente a UV A/BC (por ejemplo, OMC, B3 y MBC), también en forma encapsulada, principios activos anti-envejecimiento, vitaminas y derivados de las mismas (por ejemplo, vitamina A, C, E, etc.), agentes auto-bronceadores (por ejemplo, DHA, eritrolosa, entre otros), y otros principios activos cosméticos, como por ejemplo, bisabolol, LPO, VTA, ectoína, emblica, alantoína, bioflavonoides y derivados de los mismos.

Los filtros UV orgánicos se incorporan generalmente en las formulaciones cosméticas en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 8%, y los filtros inorgánicos en una cantidad de 0,1 a 30%.

Las preparaciones según la invención pueden incluir principios activos convencionales adicionales para el cuidado o la protección de la piel. En principio, puede ser cualquier principio activo conocido por los expertos en la materia.

5 Los principios activos particularmente preferidos son los ácidos pirimidincarboxílicos y/o aril oximas.

10 De las aplicaciones cosméticas, cabe destacar particularmente el uso de la ectoína y sus derivados en el cuidado de la piel envejecida, seca o irritada. Así, la solicitud de patente europea EP-A-0 671 161 describe, en particular, que la ectoína y la hidroxiectoína se emplean en preparaciones cosméticas, como polvos, jabones, productos de limpieza que contienen tensioactivos, barras de labios, colorete, maquillaje, cremas de tratamiento y composiciones con filtros solares.

15 Las formas de aplicación de las formulaciones cosméticas que se pueden mencionar son, por ejemplo: soluciones, suspensiones, emulsiones, emulsiones TIP, pastas, pomadas, geles, cremas, lociones, polvos, jabones, composiciones de limpieza que contienen tensioactivos, aceites, aerosoles y pulverizadores. Ejemplos de otras formas de aplicación son las barritas, champús y preparaciones para ducha. Se puede añadir a la preparación cualquier excipiente o auxiliar habitual y, si se desea, principios activos adicionales.

Las pomadas, pastas, cremas y geles pueden incluir los excipientes habituales, por ejemplo, grasas animales y vegetales, ceras, parafinas, almidón, goma tragacanto, derivados de la celulosa, polietilenglicoles, siliconas, bentonitas, sílice, talco y óxido de cinc, o combinaciones de estas sustancias.

20 Los polvos y pulverizadores pueden incluir los excipientes habituales, por ejemplo, lactosa, talco, sílice, hidróxido de aluminio, silicato de calcio y polvo de poliamida, o combinaciones de estas sustancias. Los pulverizadores pueden incluir adicionalmente los propulsores habituales, por ejemplo, clorofluorocarbonos, propano/butano o éter dimetilico.

25 Las soluciones y emulsiones pueden incluir los excipientes habituales, como solventes, solubilizantes y emulsionantes, por ejemplo, agua, etanol, isopropanol, carbonato de etilo, acetato de etilo, alcohol bencílico, benzoato de bencilo, propilenglicol, 1,3-butil glicol, aceites, en particular, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de germen de trigo, aceite de oliva, aceite de ricino y aceite de sésamo, ésteres de ácidos grasos de glicerina, polietilenglicoles y ésteres de ácidos grasos de sorbitán, o mezclas de estas sustancias.

30 Las suspensiones pueden contener los excipientes habituales, como diluyentes líquidos, por ejemplo, agua, etanol o propilenglicol, agentes de suspensión, por ejemplo, alcoholes isoestearilo etoxilados, ésteres de polioxietilén sorbitol y ésteres de polioxietilén sorbitán, celulosa microcristalina, metahidróxido de aluminio, bentonita, agar-agar y goma tragacanto, o mezclas de estas sustancias.

Los jabones pueden incluir los excipientes habituales, como sales metálicas alcalinas de ácidos grasos, sales de monoésteres de ácidos grasos, hidrolizados de proteínas de ácidos grasos, isotionatos, lanolina, alcohol graso, aceites vegetales, extractos de plantas, glicerina, azúcares o combinaciones de estas sustancias.

35 Los productos de limpieza que contienen tensioactivos pueden incluir los excipientes habituales, como las sales de los sulfatos de alcohol graso, éter sulfatos de alcohol graso, monoésteres de ácido sulfosuccínico, hidrolizados de proteínas de ácidos grasos, isotionatos, derivados de imidazolinio, tauratos de metilo, sarcosinatos, éter sulfatos de amidas de ácidos grasos, alquilamidobetaínas, alcoholes grasos, glicéridos de ácidos grasos, dietanolamidas de ácidos grasos, aceites vegetales y sintéticos, derivados de lanolina, ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilada o mezclas de estas sustancias.

40 Los aceites faciales y corporales pueden incluir los excipientes habituales, como los aceites sintéticos, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aceites de silicona, aceites naturales, como los aceites vegetales y extractos de plantas oleosas, aceites de parafina, aceites de lanolina, o combinaciones de estas sustancias.

45 Las preparaciones cosméticas pueden existir en varias formas. Así, pueden ser, por ejemplo, una solución, una preparación sin agua, una emulsión o microemulsión del tipo agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W), una emulsión múltiple, por ejemplo, del tipo agua en aceite en agua (W/O/W), un gel, una barra sólida, una pomada o un aerosol. También resulta ventajoso administrar ectoínas en forma encapsulada, por ejemplo, en matrices de colágeno y otros materiales de encapsulación convencionales, como encapsulaciones de celulosa, en gelatina, matrices de cera o encapsulados en liposomas. En particular, han demostrado ser favorables las matrices de cera, tal y como se describen en el documento DE-A 43 08 282. Se da preferencia a las emulsiones. Se prefieren particularmente las emulsiones O/W. Las emulsiones, las emulsiones W/O y las emulsiones O/W se obtienen de manera convencional.

50

Otras realizaciones son las lociones oleosas basadas en aceites y ceras naturales o sintéticas, lanolina, ésteres de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, o bien lociones oleo-alcohólicas basadas en alcoholes de bajo peso molecular, como el etanol, o bien un glicerol, como el propilenglicol y/o un poliol, como la glicerina, así como aceites, ceras y ésteres de ácidos grasos, como los triglicéridos de ácidos grasos.

- 5 Las barras sólidas consisten en ceras y aceites naturales o sintéticos, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, lanolina y otras sustancias grasas.

Si se formula una preparación como un aerosol, se utilizarán generalmente los propulsores habituales como los alcanos, fluoroalcanos y clorofluoroalcanos.

- 10 Las formulaciones cosméticas con propiedades de protección frente a la luz pueden contener adyuvantes, como por ejemplo, tensioactivos, espesantes, polímeros, suavizantes, conservantes, estabilizadores de espumas, electrolitos, solventes orgánicos, derivados de silicona, aceites, ceras, agentes antigrasa, tintes y/o pigmentos que colorean la propia composición o el cabello, u otros ingredientes utilizados usualmente en el campo cosmético.

- 15 Asimismo, la invención se refiere también a formulaciones que contienen el pigmento de relleno según la invención, en combinación con al menos un constituyente seleccionado entre el grupo compuesto por absorbentes, astringentes, sustancias antimicrobianas, antioxidantes, antitranspirantes, agentes antiespumantes, principios activos anticropa, antiestáticos, aglutinantes, aditivos biológicos, agentes blanqueantes, agentes quelantes, desodorantes, emolientes, emulgentes, estabilizadores de emulsión, colorantes, humectantes, formadores de películas, rellenos, sustancias aromáticas, saborizantes, repelentes de insectos, conservantes, agentes anti-corrosión, aceites cosméticos, solventes, oxidantes, constituyentes vegetales, sustancias tampón, agentes reductores, tensioactivos, gases propulsores, opacificantes, filtros UV y absorbentes de UV, agentes desnaturalizantes, reguladores de viscosidad, perfumes y vitaminas.

- 25 En el caso de emplear los pigmentos de relleno en pinturas y recubrimientos, son posibles todos los campos de aplicación conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo, recubrimientos en polvo, tintas de impresión para huecograbado, impresión offset, por serigrafía o flexográfica, tóneres y para recubrimientos en aplicaciones de exterior. Las pinturas y recubrimientos aquí pueden estar, por ejemplo, curados por radiación, por secado físico o curado químico. Existe una variedad de aglutinantes adecuados para la preparación de tintas de impresión o recubrimientos de superficies líquidos, por ejemplo basados en acrajes, metacrilatos, poliésteres, poliuretanos, nitrocelulosa, etilcelulosa, poliamida, butirato de polivinilo, resinas fenólicas, resinas maleicas, almidón o alcohol polivinílico, resinas amino, resinas alquídicas, resinas epoxi, politetrafluoroetileno, fluoruros de polivinilideno, cloruro de polivinilo o mezclas de los mismos, en particular los grados hidrosolubles. Los recubrimientos de superficies pueden ser recubrimientos en polvo o a base de agua o solvente, donde la elección de los constituyentes del recubrimiento es parte del conocimiento general del experto en la materia. Los aglutinantes poliméricos comunes para recubrimientos en polvo son, por ejemplo, poliésteres, epóxidos, poliuretanos, acrilatos o mezclas de los mismos.

- 35 Además, los pigmentos de relleno según la invención se pueden emplear en películas y plásticos, láminas de papel de regalo, contenedores y molduras de plástico para todas las aplicaciones conocidas por el experto en la materia. Los plásticos adecuados para la incorporación de los pigmentos de relleno según la invención son todos los plásticos comunes, por ejemplo, plásticos termoestables o termoplásticos. La descripción de las posibles aplicaciones y de los plásticos que se pueden emplear, los métodos de procesamiento y los aditivos se dan, por ejemplo, en los documentos RD 472005 o en R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente [Pigmentos nacarados], Curt R. Vincentz Verlag, 1996, 83 y siguientes, cuya descripción se incorpora también en este documento.

- 45 Los pigmentos de relleno según la invención son igualmente adecuados en las áreas de aplicación antes mencionadas, para el uso en mezclas con tintes orgánicos y/o pigmentos, como por ejemplo, blancos transparentes y opacos, pigmentos negros y coloreados, y con óxidos de hierro en forma de escamas, BiOCl, pigmentos orgánicos, pigmentos holográficos, LCP (polímeros de cristal líquido) y pigmentos convencionales brillantes transparentes, coloreados y negros a base de escamas recubiertas de óxido metálico en una base de mica, vidrio, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, escamas metálicas, etc. Los pigmentos de relleno según la invención se pueden mezclar en cualquier relación con los rellenos y pigmentos disponibles en el mercado.

- 50 Los pigmentos de relleno según la invención son adecuados además para la preparación de composiciones fluidas de pigmentos y preparaciones secas que contienen una o más partículas según la invención, aglutinantes y opcionalmente uno o varios aditivos. Se denominan preparaciones secas también a aquellas preparaciones que contienen del 0 al 8% en peso, preferiblemente del 2 al 8% en peso, en particular del 3 al 6% en peso de agua y/o un solvente o mezcla de solventes. Las preparaciones secas se encuentran preferiblemente en forma de pastillas, gránulos, virutas, salchichas o briquetas y pueden tener tamaños de partícula de 0,2-80 mm. Las preparaciones secas se utilizan, en particular, en la preparación de tintas de impresión y en formulaciones cosméticas.

Sin una mayor elaboración, se cree que un experto en la materia puede, usando la descripción precedente, emplear la presente invención en toda su extensión.

Las siguientes realizaciones específicas preferidas, por tanto, deben ser entendidas como meramente ilustrativas y en ningún modo limitantes del resto de la memoria descriptiva.

- 5 En los siguientes ejemplos, todas las temperaturas se presentan independientemente en grados Celsius; a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes están en peso.

Ejemplos

Ejemplo: Mica + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂

- 10 Se disuelven 41,9 g BaCl₂ en una suspensión de 100 g de mica moscovita (< 15 µm) en 1.400 g de agua desionizada y se calientan a 75°C con agitación. Posteriormente, se añaden 280 g de solución de sulfato sódico (10% en peso de Na₂SO₄) a una velocidad de dosificación de 5 ml/minuto.

- 15 Después de ajustar el pH a 1,8 mediante la adición de ácido clorhídrico (10% en peso de HCl) se añade durante 60 minutos una solución de 11,7 g de ácido clorhídrico (37% en peso de HCl) y 18 g de solución de cloruro de estaño (50% en peso de SnCl₄) en 296 g de agua desionizada. Posteriormente, se añade una solución de 371 g de tetracloruro de titanio (32% en peso de TiCl₄) a una velocidad de dosificación de 1,5 ml/min. Durante la adición de las soluciones de cloruro de estaño y cloruro de titanio, el pH se mantiene mediante la adición simultánea de una solución de hidróxido sódico (32% en peso de NaOH). Después de la adición de la solución de cloruro de titanio se eleva el pH a 5,0 con una solución de hidróxido sódico y se agita durante 15 minutos más.

- 20 Para el procesamiento, el producto se aísla por filtración, se lava con 10 l de agua desionizada y se seca a 110°C durante 12 horas. Finalmente el producto se calcina a 850°C y se criba a través de un tamiz de 40 µm.

El relleno cosmético obtenido se presenta como un polvo brillante de color y con una sensación excelente en la piel.

Ejemplos de uso

Ejemplo de uso: polvos faciales

Ingredientes		INCI	%
<u>Fase A</u>			
Mica de seda	(1)	MICA	8,00
Pigmento de relleno según el Ejemplo 1	(1)		8,00
Ronasphere [®] LDP	(1)	SILICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)	5,00
Eusolex [®] T-S	(1)	TITANIUM DIOXIDE, ALUMINA, STEARIC ACID	5,00
Unipure Amarillo LC 182	(2)	CI 77492 (IRON OXIDES)	1,20
Unipure Rojo LC 381	(2)	CI 77491 (IRON OXIDES)	0,20
Unipure Marrón LC 889	(2)	CI 77491 (IRON OXIDES), CI 77499 (IRON OXIDES)	0,30
Estearato de magnesio	(1)	MAGNESIUM STEARATE	2,00

Talco	(1)	TALC	65,90
<u>Fase B</u>			
RonaCare [®] acetato de tocoferol	(1)	TOCOPHERYL ACETATE	0,30
Fragancia 200 529	(3)	PARFUM	0,30
Eutanol G	(4)	OCTYLDODECANOL	3,70
Propil-4-hidroxibenzoato	(1)	PROPYLPARABEN	0,10

Procedimiento:

5 Moler los ingredientes de la fase A hasta que la mezcla sea uniforme. Añadir a continuación la fase B predisuelta y moler de nuevo hasta que la fase A/B completa sea uniforme. Depositar la mezcla en moldes y comprimir con la presión deseada. La presión para moldes de 36 mm de diámetro es aproximadamente de 25 bar.

El polvo facial obtenido es una fórmula ligera y transparente. La mica de seda proporciona más suavidad a la textura, mientras que el pigmento de relleno según el Ejemplo 1 y el Ronasphere[®] LDP son responsables de un sutil efecto mate y reflectante de la luz.

Proveedores:

- 10 (1) Merck KGaA/Rona[®]
- (2) Les Colorants Wackherr
- (3) Fragrance Resources
- (4) Cognis GmbH

REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de relleno caracterizados porque un sustrato en forma de escamas se recubre con sulfato de bario y al menos dos óxidos y/o hidróxidos metálicos.
- 5 2. Pigmentos de relleno según la reivindicación 1, caracterizados porque el sustrato es mica natural o sintética, escamas de Al_2O_3 dopadas o no dopadas, escamas de SiO_2 dopadas o no dopadas, talco, caolín, o escamas de vidrio dopadas o no dopadas o mezclas de las mismas.
3. Pigmentos de relleno según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque los óxidos y/o hidróxidos metálicos se seleccionan entre TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 .
- 10 4. Pigmentos de relleno según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque los sustratos tienen una relación de aspecto de 2 a 2.000.
5. Pigmentos de relleno según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la cantidad de sulfato de bario es 5-200% en peso, basado en el sustrato.
6. Pigmentos de relleno según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque los sustratos tienen la siguiente estructura de capas:
 - 15 sustrato
 - 1ª capa: $BaSO_4$
 - 2ª capa: óxido metálico 1
 - 3ª capa: óxido metálico 2 o
 - sustrato
 - 20 1ª capa: óxido metálico 1
 - 2ª capa: $BaSO_4$
 - 3ª capa: óxido metálico 2 o
 - sustrato
 - 1ª capa: óxido metálico 1
 - 25 2ª capa: óxido metálico 2
 - 3ª capa: $BaSO_4$ o
 - sustrato
 - 1ª capa: mezcla de $BaSO_4$ + óxido metálico 1
 - 2ª capa: óxido metálico 2 o
 - 30 sustrato
 - 1ª capa: óxido metálico 1
 - 2ª capa: mezcla de $BaSO_4$ + óxido metálico 2 o
 - sustrato
 - capa: mezcla de $BaSO_4$, óxido metálico 1 y óxido metálico 2.

7. Pigmentos de relleno según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque la superficie de los pigmentos de relleno está recubierta con una capa de SiO₂.
8. Pigmentos de relleno según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque los pigmentos de relleno tienen los siguientes recubrimientos en la superficie del sustrato en forma de escamas:
- 5 sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- sustrato + mezcla de SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- sustrato + mezcla de SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + capa de SiO₂ encima
- sustrato + SiO₂ + TiO₂ + BaSO₄
- sustrato + SiO₂ + SnO₂ + BaSO₄
- 10 sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + rojo carmín
- sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + azul de Prusia
- sustrato + SnO₂ + BaSO₄ / TiO₂
- sustrato + SnO₂ + TiO₂ + BaSO₄ + SiO₂
- sustrato + BaSO₄ + SnO₂ + TiO₂ + SiO₂
- 15 sustrato + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂ + SiO₂
- sustrato + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄ + SiO₂
- sustrato + Al₂O₃ + BaSO₄ + SnO₂
- sustrato + ZnO + Al₂O₃ + BaSO₄
- 20 9. Proceso para la producción de los pigmentos de relleno de al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el sustrato se resuspende en una solución acuosa, se añaden la sal de bario y al menos dos soluciones de sales metálicas a un pH adecuado para la hidrólisis y que se selecciona de tal forma que el sulfato de bario y los óxidos y/o hidróxidos metálicos precipitan directamente sobre el sustrato.
10. Uso de los pigmentos de relleno de al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 en pinturas, lacas, tintas, tintas de impresión, plásticos y formulaciones cosméticas.
- 25 11. Formulaciones cosméticas que contienen hasta un 95% en peso de los pigmentos de relleno de al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 12. Formulaciones cosméticas según la reivindicación 11, caracterizadas porque, además de los pigmentos de relleno, contienen al menos un constituyente seleccionado entre el grupo compuesto por absorbentes, astringentes, sustancias antimicrobianas, antioxidantes, antitranspirantes, agentes antiespumantes, principios activos anticasca, antiestáticos, aglutinantes, aditivos biológicos, agentes blanqueantes, agentes quelantes, desodorantes, emolientes, emulsionantes, estabilizadores de emulsión, colorantes, humectantes, formadores de películas, rellenos, sustancias aromáticas, saborizantes, repelentes de insectos, conservantes, agentes anticorrosión, aceites cosméticos, solventes, oxidantes, constituyentes vegetales, sustancias tampón, agentes reductores, tensioactivos, gases propulsores, opacificantes, filtros UV y absorbentes de UV, agentes desnaturalizantes, reguladores de
- 35 viscosidad, perfumes y vitaminas.