

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 506**

51 Int. Cl.:

B01J 13/08 (2006.01)

D06M 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2011** **E 11702514 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014** **EP 2523751**

54 Título: **Nanopartículas anti-UV**

30 Prioridad:

11.01.2010 FR 1050133

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2015

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PONCELET, OLIVIER y
RENARD, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 527 506 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

Nanopartículas anti-UV

- 5 La presente invención pretende proponer nanopartículas con función anti-UV, dispersables en agua, dotadas de una estabilidad prolongada en el tiempo, y estables bajo radiación UV.
- 10 Los absorbedores de UV se emplean ampliamente en diversas aplicaciones en las que se desea aprovechar su propiedad de absorbancia UV. Permiten proteger los materiales con los que están asociados frente a las radiaciones UV-visible.
- 15 Estos absorbedores de UV pueden ser de naturaleza inorgánica como óxidos metálicos tales como TiO₂, ZnO o CeO₂, u orgánica como benzofenonas sustituidas tales como las hidroxibenzofenonas y benzotriazoles sustituidos.
- 20 Estos últimos absorbedores de UV orgánicos presentan buenas propiedades de absorbancia UV y de estabilidad. Presentan además la ventaja de ser regenerables, poniendo en práctica mecanismos de disipación de la energía absorbida mediante cambio conformacional reversible.
- 25 No obstante, la mayor parte de este tipo de compuestos químicos orgánicos presenta un carácter muy hidrófobo que hace que sea difícil, incluso imposible, su puesta en práctica en formulaciones acuosas. Su falta de solubilidad en medio acuoso requiere ponerlos en práctica o bien en medio de disolvente orgánico o bien en una forma modificada para conferirles la solubilidad requerida en medio acuoso.
- 30 Con respecto a la primera alternativa, actualmente es necesario, con un interés de protección del medio ambiente y de limitación de las emisiones gaseosas o líquidas, privilegiar el uso de agua al de los disolventes orgánicos.
- 35 Con respecto a la segunda alternativa que pretende adaptar la afinidad de un compuesto químico por un disolvente mediante injerto de un grupo orgánico adaptado tal como, por ejemplo, amonio, carboxilato o sulfonato, desgraciadamente puede perjudicar, por otro lado, las propiedades de absorbancia UV del compuesto así modificado.
- 40 Así, en el caso de los absorbedores de UV orgánicos regenerables o no, que presentan una gran aromaticidad, el injerto de sustituyentes puede conllevar desplazamientos de los espectros de absorción hacia la región visible. Esto plantea problemas en los campos de aplicación en los que la región visible no debe verse afectada.
- 45 En efecto, el uso de materiales dotados, además, de grandes coeficientes de absorción a longitudes de onda inferiores a 400 nm, tiene precisamente la ventaja de hacer que sean totalmente transparentes en la región visible y por tanto de no afectar en paralelo al efecto de color del material colorante susceptible de asociarse con los mismos.
- 50 Por otro lado, debido al gran carácter hidrófobo de determinados absorbedores de UV orgánicos, la presencia de un grupo funcional hidrófilo puede resultar insuficiente para garantizar su solubilidad en agua.
- 55 Finalmente, el injerto de sustituyentes también puede presentar algunas limitaciones asociadas con la puesta en práctica de los absorbedores de UV así modificados en las formulaciones. Así, el injerto de un grupo carboxílico requiere, por ejemplo, dispersar el compuesto correspondiente en medio básico.
- 60 El documento US 6 368 577 B1 describe una nanopartícula que presenta un núcleo formado por un filtro orgánico de UV, en forma cristalizada, rodeado por una capa externa formada por poli(alcohol vinílico).
- 65 El documento WO 2008/061885 A2 describe un procedimiento de preparación de microcápsulas que comprende las etapas que consisten en: 1) disponer de una disolución monomérica que contiene un líquido hidrófobo y 2-hidroxibenzofenona en estado de soluto; 2) disponer de una fase acuosa que contiene un polímero hidrófilo; 3) añadir la disolución monomérica a la fase acuosa en condiciones propicias para la formación de una emulsión en presencia de un tensioactivo adecuado para estabilizar la emulsión; 4) realizar una polimerización para formar microcápsulas.
- En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de una tecnología que permita aumentar la solubilidad acuosa de absorbedores de UV orgánicos convencionales sin afectar por otro lado a sus propiedades absorbentes de UV.
- 60 También sigue existiendo la necesidad de absorbedores de UV orgánicos que presenten una afinidad por el agua y que sean además compatibles con una formulación en un medio acuoso a una concentración elevada. En efecto, se busca la accesibilidad a una concentración elevada con respecto al hecho de que determinados absorbedores de UV orgánicos deben usarse en cantidades bastante importantes por unidad de superficie para ser eficaces.
- 65 La presente invención pretende precisamente responder a estas necesidades.

Por tanto, según uno de sus aspectos, la presente invención tiene por objeto nanopartículas que presentan un núcleo formado en su totalidad o en parte por al menos un compuesto orgánico absorbedor de UV, en forma cristalizada, rodeado por una capa externa formada por al menos un polímero hidrófilo, estando dicho(s) compuesto(s) orgánico(s) absorbedor(es) de UV y polímero(s) hidrófilo(s) asociados en una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4.

Ventajosamente, las nanopartículas consideradas según la invención son hidrodispersables.

Los polímeros hidrófilos considerados según la invención son un poli(alcohol vinílico) o un poli(ácido acrílico) y presentan un peso molecular superior a 20.000 g/mol. Ventajosamente, la capa externa de las nanopartículas no está reticulada.

De una manera general, las nanopartículas según la invención no son porosas.

La invención también tiene por objeto una composición que contiene tales nanopartículas.

También se refiere a un procedimiento de preparación de estas nanopartículas que comprende al menos las etapas que consisten en:

- disponer de una fase orgánica que contiene al menos un compuesto absorbedor de UV en estado de soluto,

- disponer de una fase acuosa que contiene al menos dicho polímero hidrófilo,

- añadir la fase orgánica a la fase acuosa en condiciones propicias para la formación de una emulsión de tipo fase orgánica en fase acuosa y en presencia de al menos un tensioactivo adecuado para estabilizar dicha emulsión,

- realizar un enfriamiento térmico brusco de la emulsión así obtenida para formar dichas nanopartículas, y

- aislar dichas nanopartículas,

ajustándose las cantidades de polímero(s) y compuesto(s) orgánico(s) para que las nanopartículas presenten una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4.

Según un modo de realización preferido, las nanopartículas se aíslan del medio que las contiene mediante liofilización del mismo.

Tal como se demuestra mediante los ejemplos que se presentan a continuación, los inventores han constatado por tanto que pueden formularse compuestos orgánicos absorbedores de UV en estado de nanopartículas dispersables en medio acuoso recubriendo al menos en parte su superficie externa con una película de polímero(s) que presenta una gran afinidad por el agua.

Al contrario de lo que se esperaba, sus rendimientos en cuanto a absorción UV y a estabilidad no se ven afectados.

Nanopartículas

El compuesto orgánico absorbedor de UV, que forma en parte o en su totalidad el núcleo de las nanopartículas, que puede usarse según la presente invención puede elegirse de:

- los benzotriazoles sustituidos,

- las benzofenonas sustituidas tales como las hidroxibenzofenonas,

- el pireno y sus derivados,

- otros antioxidantes y

- trampas de radicales, tales como el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)

- el éster hexílico del ácido 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoico y sus mezclas.

Por su parte, el polímero hidrófilo puede elegirse de los polímeros con gran carácter hidrófilo que tienen una longitud de cadena molecular suficientemente larga como para presentar una afinidad con el núcleo orgánico.

Tal como se precisó anteriormente, permite librarse del carácter hidrófobo del núcleo orgánico y garantizar la cohesión del núcleo de las nanopartículas.

Un polímero hidrófilo conveniente para la invención presenta un peso molecular superior a 20.000 g/mol, y más particularmente que varía entre 25.000 y 600.000 g/mol.

5 El polímero hidrófilo es un poli(alcohol vinílico) o un poli(ácido acrílico).

Los poli(ácidos acrílicos) presentan ventajosamente un peso molecular comprendido entre 100.000 y 600.000 y concretamente del orden de 450.000 g/mol.

10 Otros polímeros hidrosolubles, copolímeros, o los derivados de tales materiales, resultarán evidentes para el experto en la técnica.

Más particularmente, se trata de un poli(alcohol vinílico).

15 Tal como se precisó anteriormente, el polímero considerado según la invención está dedicado a garantizar la dispersión del compuesto absorbedor de UV que está asociado con el mismo en medio acuoso. Por motivos evidentes, su naturaleza química, al igual que la longitud de su cadena polimérica y por tanto su peso molecular, son parámetros que permiten ajustar esta solubilidad en medio acuoso.

20 Los inventores han constatado concretamente que polímeros como poli(alcoholes vinílicos) resultan particularmente eficaces cuando presentan un peso molecular superior a 20.000 g/mol, y más particularmente que varía entre 25.000 y 500.000 g/mol.

25 Según una variante de realización ventajosa, las nanopartículas presentan una capa externa formada en su totalidad o en parte por al menos un poli(alcohol vinílico) con un peso molecular que varía entre 25.000 y 100.000 g/mol, y más particularmente entre 25.000 y 50.000 g/mol.

Dicho(s) compuesto(s) orgánico(s) absorbedor(es) de UV y polímero(s) hidrófilo(s) están asociados en una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4, en particular es del orden de 0,3.

30 Esta razón puede apreciarse adicionalmente como que representa la tasa de carga correspondiente al peso de la materia que forma el núcleo de una nanopartícula con respecto al peso total de dicha nanopartícula.

Las nanopartículas según la invención pueden presentar ventajosamente un tamaño medio inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 300 nm, más preferiblemente inferior a 200 nm.

35 Este tamaño puede determinarse mediante espectroscopía de correlación de fotones.

40 Según un modo de realización particular de la invención, las nanopartículas pueden presentar un tamaño muy reducido, concretamente que varía entre 20 y 100 nm, concretamente entre 25 y 60 nm. Este tamaño más reducido puede ajustarse mediante la puesta en contacto de las nanopartículas obtenidas según el procedimiento descrito anteriormente, con un mal disolvente del polímero que forma la capa externa de estas nanopartículas.

45 Según otra variante de realización, las nanopartículas pueden contener, en su núcleo, además de al menos un compuesto orgánico absorbedor de UV, un material auxiliar.

Este material auxiliar puede ser cualquier compuesto, con respecto al cual se busca o no reducir una falta de solubilidad acuosa. Este compuesto se elige, por otro lado, teniendo en cuenta su falta de reactividad frente al absorbedor de UV considerado en paralelo.

50 A modo de material auxiliar, pueden mencionarse concretamente:

a) los filtros UV inorgánicos tales como TiO_2 , ZnO o incluso CeO_2 ,

55 b) los aditivos tales como los antioxidantes o los desactivadores de radicales libres,

c) los estabilizantes,

d) los agentes de coloración orgánicos o inorgánicos, y

60 e) los agentes blanqueantes.

Procedimiento

65 La presente invención se refiere además a un procedimiento útil para la preparación de nanopartículas tales como las descritas anteriormente.

Fase orgánica

El procedimiento según la invención implica, por un lado, disponer de una fase orgánica en la que el absorbedor anti-UV está esencialmente, es decir a razón de al menos el 90% en peso, en estado de soluto.

Por tanto, la elección del disolvente orgánico o la mezcla de disolventes orgánicos se elige ventajosamente teniendo en cuenta la naturaleza del compuesto absorbedor de UV que va a tratarse según la invención. Por otro lado, también se elige teniendo en cuenta su falta de solubilidad en medio acuoso para obtener precisamente una emulsión correspondiente durante su puesta en contacto con la fase acuosa.

Esta elección depende claramente de las competencias del experto en la técnica.

El disolvente puede ser volátil o no y preferiblemente se elige de 2-hexanona, 3-hexanona, 4-metil-2-pentanona, 3-metil-2-butanona, ciclohexanona, ciclohexano, isobutiraldehído, butiraldehído, isovaleraldehído, 2-metilbutiraldehído, trimetilacetaldéhid, 2-etilbutiraldehído, benceno, los xilenos y mesitileno, y metil etil cetona.

Los disolventes caracterizados por un punto de fusión elevado, y entre ellos los aldehídos, son muy particularmente convenientes según la invención.

Según una variante preferida, el disolvente orgánico se elige de la metil etil cetona, el ciclohexano y el isobutiraldehído.

La fase orgánica puede comprender del 5% al 20% en peso con respecto a su peso total de absorbedor(es) anti-UV.

Fase acuosa

El procedimiento según la invención también implica disponer, por otro lado, de una fase acuosa.

Esta fase acuosa contiene al menos un polímero hidrófilo, concretamente tal como se definió anteriormente.

La fase acuosa puede comprender agua y/o al menos un disolvente hidrosoluble.

Por "disolvente hidrosoluble" se designa en la presente invención un compuesto líquido a temperatura ambiente y miscible con el agua (miscibilidad en agua superior al 50% en peso a 25°C y presión atmosférica).

Los disolventes hidrosolubles que pueden usarse en las composiciones según la invención pueden ser volátiles o no.

Entre los disolventes hidrosolubles que pueden usarse en las composiciones según la invención pueden mencionarse concretamente los monoalcoholes inferiores que tienen de 1 a 5 átomos de carbono tales como el etanol y el isopropanol, los glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el 1,3-butilenglicol y el dipropilenglicol, las cetonas C₃-C₄ y los aldehídos C₂-C₄.

El polímero hidrófilo puede formularse a una concentración que varía entre el 2 y el 10% en peso, incluso entre el 3 y el 8% en peso con respecto al peso de la fase orgánica considerada.

Tal como se desprende de lo anterior, el polímero o la mezcla de polímeros y el o los agentes absorbedores de UV se ponen en presencia en cantidades de polímero(s) y compuesto(s) orgánico(s) ajustadas para que las nanopartículas presenten una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4.

Evidentemente, el experto en la técnica está en condiciones de realizar los ajustes necesarios de las concentraciones de polímeros hidrófilos y de compuestos orgánicos para obtener nanopartículas que presentan una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4.

Tensioactivo

La mezcla de las dos fases se realiza en presencia de un tensioactivo.

Según una variante preferida de la invención, este tensioactivo figura inicialmente en la fase acuosa.

Los tensioactivos convenientes para la invención pueden elegirse de todas las categorías de tensioactivos (aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros). Más precisamente, pueden elegirse de los tensioactivos convencionalmente puestos en práctica en los procedimientos de emulsiónamiento de la fase orgánica considerada. Por tanto, para obtener emulsiones de tipo fase orgánica en agua, se eligen agentes tensioactivos que presentan un equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) superior a 14. El término "HLB" (*Hydrophilic Lipophilic Balance*, equilibrio hidrófilo-

lipófilo) designa la razón de la hidrofilia de los grupos polares de las moléculas de tensioactivos con respecto a la hidrofobia de la parte lipófila de estas mismas moléculas; se trata de un término habitualmente usado en el campo de los agentes de superficie (véase el tratado "Techniques de l'Ingénieur", capítulo A7610: "Les agents de surface").

5 Ventajosamente, los agentes tensioactivos que pueden usarse según la invención no son anfóteros y pueden elegirse más particularmente de los agentes tensioactivos aniónicos cuya parte hidrófila tiene carga negativa como las sales de ácido graso, los agentes tensioactivos no iónicos cuya parte hidrófila no está cargada como los alcoholes y los agentes tensioactivos catiónicos cuya parte hidrófila tiene carga positiva como una sal de amonio de cadena larga.

10 Ventajosamente, se tendrá cuidado de solubilizar previamente el o los agentes tensioactivos en la fase acuosa con el fin de evitar eventuales problemas de cinética de solubilización. Los agentes tensioactivos se ponen en práctica en el procedimiento según la invención en una cantidad reducida y preferiblemente que varía entre el 0,1% y el 10% en peso expresado con respecto al peso de la fase acuosa.

15 El tensioactivo se elige por ejemplo del bromuro de cetiltrimetilamonio, el dodecilsulfato de sodio y los surfactantes Pluronic®.

20 Según un modo preferido de la invención, el tensioactivo usado es el dodecilsulfato de sodio (SDS).

La emulsión se forma añadiendo lentamente, en general gota a gota, y con agitación vigorosa la fase orgánica a la fase acuosa.

25 Esta agitación, generalmente mecánica, se prolonga en un plazo suficiente como para obtener la emulsión esperada.

30 Esta emulsión también puede obtenerse mezclando los componentes en un reactor continuo de chorro único, imponiendo la velocidad de la bomba cebadora un régimen turbulento que garantiza por tanto la calidad del mezclado. La ventaja de este enfoque se encuentra en el hecho de que la emulsión así formada puede "enfriarse bruscamente" de manera consecutiva en nitrógeno líquido en continuo para formar las nanopartículas esperadas. Al final de esta etapa, se obtiene una emulsión, formada por gotitas de fase orgánica dispersadas en una fase acuosa.

35 Se encuentra dentro del alcance del experto en la técnica el ajustarlo actuando sobre la naturaleza del disolvente orgánico y del o de los tensioactivos elegidos, pero también sobre la velocidad de agitación usada.

El procedimiento según la invención comprende a continuación una etapa de enfriamiento térmico brusco de la emulsión.

40 Esta etapa consiste en exponer la emulsión a una temperatura muy baja para fijar las gotitas de la emulsión en estado de nanopartículas. Esta temperatura puede variar entre 5°C y -250°C, incluso entre -15°C y -200°C.

El enfriamiento térmico brusco se realiza preferiblemente introduciendo la emulsión gota a gota en nitrógeno líquido.

45 No obstante, también puede realizarse mediante pulverización de la emulsión sobre un gas noble licuado tal como argón, freón, incluso una mezcla de disolvente (alcohol, cetona)/nitrógeno líquido.

El procedimiento según la invención comprende además una etapa que consiste en aislar las nanopartículas obtenidas en la etapa anterior. Pueden aislarse concretamente mediante filtración del medio líquido que las contiene.

50 Estas nanopartículas experimentan ventajosamente una liofilización. Esta liofilización puede realizarse en un plazo corto desde la etapa anterior. Pretende eliminar el agua y los disolventes orgánicos residuales que permanecen a nivel de las nanopartículas.

55 Aplicaciones

Las nanopartículas consideradas según la invención pueden ponerse en práctica en una gran diversidad de materiales que deben protegerse frente a las radiaciones UV.

60 Así, en el campo de los materiales poliméricos, puede tratarse concretamente de elastómeros, de adhesivos, de pinturas u otros tipos de revestimientos.

Más precisamente, los polímeros u otros sustratos en los que pueden incorporarse las nanopartículas consideradas según la invención son por ejemplo:

65 - los polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo el polipropileno y el poliisobutileno, así como los polímeros de cicloolefinas, por ejemplo el ciclopenteno y el norborneno,

- 5 - los copolímeros de monoolefinas y de diolefinas, por ejemplo el copolímero de etileno y de propileno, los copolímeros de metacrilato de alquilo y de etileno, los copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, los copolímeros de ácido acrílico y de etileno, sus mezclas así como sus mezclas con otros polímeros tales como las poliamidas,
- las resinas hidrocarbonadas,
- los poliestirenos,
- 10 - los copolímeros de estireno,
- los polímeros que contienen halógenos,
- 15 - los polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados, y sus derivados tales como los poliacrilatos y los polimetacrilatos, las poliacrilamidas y los poliacrilonitrilos,
- los copolímeros de monómeros mencionados anteriormente,
- 20 - los polímeros derivados de alcoholes insaturados y de amidas de derivados de acilo o acetal, tales como por ejemplo el poli(alcohol vinílico),
- los homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como el polialquilenglicol,
- los poliacetales tales como el polioximetileno,
- 25 - las poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y de ácidos dicarboxílicos, y/o de ácidos aminocarboxílicos o de las lactamas correspondientes,
- las poliaramidas,
- 30 - las poliureas, las poliimidas, las poli(amidas-imidas), las poli(éteres-imidas), las poli(ésteres-imidas), las polihidantoínas y los polibencimidazoles,
- los poliuretanos,
- 35 - los poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y de dioles y/o derivados de ácidos hidroxicarboxílicos o de las lactonas correspondientes,
- los policarbonatos y los carbonatos de poliésteres, y
- 40 - los polímeros naturales tales como que la celulosa, el caucho, la gelatina, la seda, el cuero y sus derivados homólogos químicamente modificados, tales como los acetatos de celulosa.
- 45 La cantidad de nanopartículas según la invención que debe usarse depende del material que va a protegerse y de su uso.
- Ventajosamente, las nanopartículas consideradas según la invención pueden estar presentes en estos materiales en una cantidad que puede ir hasta el 30% en peso con respecto al peso total del material.
- 50 De manera general, las nanopartículas consideradas según la invención pueden ponerse en práctica a razón del 0,01 al 25% en peso con respecto al peso total del material que las incorpora.
- La invención se refiere por tanto a una composición, y más particularmente a un material que comprende nanopartículas según la invención.
- 55 La invención también se refiere a un procedimiento de estabilización de un material que puede ser orgánico o inorgánico frente a una degradación UV, que comprende la adición a este material o a un precursor de este material de al menos una nanopartícula según la invención, a modo de agente absorbedor de radiaciones ultravioletas.
- 60 Tal como se desprende de lo siguiente, las nanopartículas consideradas según la invención pueden ponerse en práctica directamente a nivel del material que va a tratarse, pero también a nivel de un precursor de este material, es decir, uno de los productos de partida necesarios para la preparación del material final, por ejemplo un monómero para la preparación de material polimérico.
- 65 La incorporación en los polímeros orgánicos, por ejemplo los polímeros orgánicos sintéticos, y en particular los polímeros termoplásticos, puede realizarse mediante la adición de las nanopartículas consideradas según la

invención y de cualquier otro aditivo mediante los métodos convencionales en este campo.

Así, durante una incorporación en el interior de un material polimérico, las nanopartículas consideradas según la invención pueden incorporarse o bien directamente en el polímero, o bien antes de o durante la polimerización del monómero correspondiente o incluso antes de la formación de una red. Los polímeros tratados según este método pueden transformarse a continuación en artículos tales como fibras, películas, hojas, envases, tubos u otros perfiles, mediante métodos convencionales tales como el termomoldeado, la extrusión o incluso la inyección.

Asimismo, el uso de las nanopartículas consideradas según la invención, para revestimientos, por ejemplo para pinturas, es particularmente interesante. Los revestimientos según la invención pueden aplicarse a cualquier sustrato, por ejemplo de metal, de madera, de plástico o de cerámica.

Las nanopartículas consideradas según la invención también son convenientes para el uso en un procedimiento de estabilización fotoquímica de materiales fibrosos no coloreados, coloreados o impresos, que comprenden por ejemplo la seda, el cuero, la lana, las poliamidas, los poliésteres o los poliuretanos, y más particularmente los materiales fibrosos que contienen celulosa tales como el algodón, el lino, el yute, así como las fibras viscosas y la celulosa regenerada.

La invención también se refiere a un procedimiento para aumentar el factor de protección solar de fibras textiles que comprende la inmovilización sobre dichas fibras de al menos una nanopartícula según la invención.

Esta inmovilización o incluso fijación puede realizarse por ejemplo según la técnica denominada del foulardado. Esta técnica consiste en realizar una disolución acuosa que contiene las nanopartículas, eventualmente dispersantes, un pH ajustado y aglutinantes. El material textil que va a tratarse se remoja en la misma para su impregnación, después se escurre.

Otra técnica conveniente para la fijación es la del recubrimiento que consiste en recubrir el material textil que va a tratarse con una disolución viscosa acuosa que contiene las nanopartículas, un aglutinante, eventualmente dispersantes, un pH ajustado y espesantes.

La puesta en práctica de estas dos técnicas también depende de las competencias del experto en la técnica.

El material textil que va a protegerse es preferiblemente un material textil teñido, en particular un material textil teñido con colorantes dispersados en una disolución acuosa. Estos colorantes pueden estar presentes en la disolución colorante en forma de una suspensión. Pueden pertenecer a diferentes clases de colorantes tales como las cumarinas o los colorantes nitrados. También pueden usarse mezclas de colorantes según la presente invención. Si las nanopartículas consideradas según la invención se añaden durante la etapa de coloración, pueden añadirse de manera que el material textil se trata en primer lugar con dichas nanopartículas y después, a continuación, con el colorante o, preferiblemente, de manera que el material se trata simultáneamente con dichas nanopartículas y el colorante.

Para la producción de tintas, las nanopartículas consideradas según la invención pueden mezclarse con las pastas de tintas.

Las nanopartículas consideradas según la invención también son convenientes como agentes fotoprotectores en las preparaciones cosméticas.

Los siguientes ejemplos y figuras se presentan a modo ilustrativo y no limitativo del campo de la invención.

Figura 1: Representación del espectro de absorción de nanopartículas de HMPB2 según la invención, que presentan una capa externa formada por un poli(alcohol vinílico).

Figura 2: Representación del espectro de absorción de nanopartículas de ácido 1-pireno-carboxílico según la invención, que presentan una capa externa formada por un poli(alcohol vinílico).

Figura 3: Representación del espectro de absorción de nanopartículas de HMPB2 según la invención, que presentan una capa externa formada por un poli(ácido acrílico).

EJEMPLO 1

Se prepara una disolución S1 a partir de 6 ml de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (Mw 31000-50000) (MOWIOL®) al 5% en masa y 0,3 g de dodecilsulfato de sodio.

Se prepara una disolución S2 de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (HMPB2) mediante la disolución de 0,26 g de HMPB2 en 22 ml de ciclohexano con agitación.

Se añade gota a gota y a temperatura ambiente la disolución S2 a la disolución S1 con gran agitación en el interior de un vaso de precipitados o de un embudo de decantación. Se mantiene la agitación durante 2 horas para que se homogeneice la emulsión.

5 A continuación se introduce la emulsión S3 gota a gota en nitrógeno líquido para fijar las gotitas en estado de nanopartículas. A continuación se filtra el conjunto y se liofiliza con ayuda de un liofilizador, o de un tubo de Schlenck mantenido a vacío dinámico mediante una bomba de paletas y dotado de una trampa fría durante 24 horas.

10 El polvo así obtenido se redispersa fácilmente en agua y tal como se ilustra en la figura 1 presenta el espectro de absorción característico del HMPB2 de partida.

EJEMPLO 2

15 Se preparan nanopartículas según el modo operativo descrito en el ejemplo 1 pero usando a modo de disolución S2, una disolución S2', preparada mediante la disolución de 0,46 g de ácido 1-pireno-carboxílico en 70 ml de metil etil cetona con agitación y calentamiento moderado, es decir a una temperatura inferior a 30°C, incluso a temperatura ambiente.

20 El polvo así obtenido se redispersa fácilmente en agua y, tal como se ilustra en la figura 2, presenta un espectro de absorción característico de la molécula de partida.

25 Se impregna una muestra de tejido (ECH1) según la técnica de foulardado mediante una disolución acuosa de ácido 1-pireno-carboxílico concentrada a 6,82 mg/ml de molécula activa obtenida según el procedimiento descrito anteriormente.

La muestra (ECH1) obtenida es blanca (color del tejido) y se somete a una prueba de envejecimiento en un recinto SUNTEST de la sociedad ATLAS. Las condiciones de envejecimiento son las siguientes: irradiancia a 620 W/m², lámpara de arco de xenón equipada con un filtro denominado "vidrio de ventana" que corta la radiación UV por debajo de 310 nm, duración de exposición de 24 h.

30 Al final de esta prueba de envejecimiento, ECH1 se ha amarilleado muy ligeramente, lo que muestra la capacidad de las nanopartículas según la invención para proteger el tejido expuesto.

35 El tratamiento de la presente invención permite manifiestamente mejorar la resistencia a la luz de moléculas sensibles.

EJEMPLO 3

40 Se preparan nanopartículas según el modo operativo descrito en el ejemplo 1 pero usando a modo de disolución S2, una disolución S2", preparada mediante la disolución de 0,4515 g de HMPB2 en 18 ml de isobutiraldehído con agitación y calentamiento moderado, es decir a una temperatura inferior a 30°C, incluso a temperatura ambiente.

45 El polvo así obtenido se redispersa fácilmente en agua y presenta un espectro de absorción característico del HMPB2 de partida.

EJEMPLO 4

50 Se prepara una disolución S1 a partir de 6 ml de una disolución acuosa de poli(ácido acrílico) con un peso molecular Mw=450000 g/mol (comercializado por la sociedad Aldrich con el n.º 181285) al 5% en masa y 0,3 g de dodecilsulfato de sodio.

Se prepara una disolución S2 de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (HMPB2) mediante la disolución de 0,26 g de HMPB2 en 22 ml de ciclohexano con agitación.

55 Se añade gota a gota y a temperatura ambiente la disolución S2 a la disolución S1 con gran agitación en el interior de un vaso de precipitados o de un embudo de decantación. Se mantiene la agitación durante 2 horas para que se homogeneice la emulsión.

60 A continuación se introduce la emulsión S3 gota a gota en nitrógeno líquido para fijar las gotitas en estado de nanopartículas. A continuación se filtra el conjunto y se liofiliza con ayuda de un liofilizador, o de un tubo de Schlenck mantenido a vacío dinámico mediante una bomba de paletas y dotado de una trampa fría durante 24 horas.

65 El polvo así obtenido se redispersa fácilmente en agua y, tal como se ilustra en la figura 3, presenta el espectro de absorción característico del HMPB2 de partida.

EJEMPLO 5 NO SEGÚN LA INVENCION

Se preparan nanopartículas según el modo operativo descrito en el ejemplo 1 pero usando a modo de disolución S1, una disolución S1' preparada a partir de 6 ml de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (Mw 9000-10000) (comercializado por la sociedad Aldrich con el n.º 360627).

5 El polvo obtenido según el ejemplo 1 se dispersa en agua.

Se estima el valor del límite de solubilidad mediante aproximación sucesiva añadiendo progresivamente polvo en agua.

10 Se detiene la agitación cuando quedan productos insolubles visibles a simple vista.

Según el mismo protocolo, se evalúa el límite de solubilidad para el polvo de nanopartículas obtenidas según el ejemplo 1.

15 En la tabla 1 a continuación se representan los resultados.

TABLA 1

Peso molecular del poli(alcohol vinílico) (g/mol)	Límite de solubilidad (mg/ml)
31000-50000	10,1
9000-10000	0,45

20 Estos resultados muestran que nanopartículas según la invención preparadas a partir de un polímero hidrófilo que presenta un peso molecular más elevado, presentan una dispersibilidad en agua aumentada.

REIVINDICACIONES

1. Nanopartícula que presenta un núcleo formado en su totalidad o en parte por al menos un compuesto orgánico absorbedor de UV, en forma cristalizada, rodeado por una capa externa formada por al menos un polímero hidrófilo, estando el o dichos compuestos orgánicos absorbedores de UV y el o dichos polímeros hidrófilos asociados en una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4,
 5 en la que dicho polímero hidrófilo es un poli(alcohol vinílico) o un poli(ácido acrílico) con un peso molecular superior a 20.000 g/mol.
2. Nanopartícula según la reivindicación anterior, caracterizada porque es hidrodispersable.
3. Nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero hidrófilo
 15 presenta un peso molecular que varía entre 25.000 y 600.000 g/mol.
4. Nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho poli(ácido acrílico)
 20 presenta un peso molecular comprendido entre 100.000 y 600.000 y concretamente del orden de 450.000 g/mol.
5. Nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una capa externa
 formada en su totalidad o en parte por al menos un poli(alcohol vinílico) con un peso molecular que varía entre 25.000 y 50.000 g/mol.
6. Nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un tamaño medio
 25 inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 300 nm, más preferiblemente inferior a 200 nm.
7. Nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto
 30 absorbedor de UV se elige de los benzotriazoles sustituidos, las hidroxibenzofenonas, el pireno y sus derivados.
8. Procedimiento de preparación de nanopartículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que
 comprende al menos las etapas que consisten en:
 35 - disponer de una fase orgánica que contiene al menos un compuesto absorbedor de UV en estado de soluto,
 - disponer de una fase acuosa que contiene al menos un polímero hidrófilo, siendo dicho polímero hidrófilo
 40 un poli(alcohol vinílico) o un poli(ácido acrílico) con un peso molecular superior a 20.000 g/mol,
 - añadir la fase orgánica a la fase acuosa en condiciones propicias para la formación de una emulsión de tipo fase orgánica en fase acuosa y en presencia de al menos un tensioactivo adecuado para estabilizar dicha emulsión,
 45 - realizar un enfriamiento térmico brusco de la emulsión así obtenida para formar dichas nanopartículas, y
 - aislar dichas nanopartículas,
 ajustándose las cantidades de polímero(s) y compuesto(s) orgánico(s) para que las nanopartículas
 50 presenten una razón en peso de compuesto(s) orgánico(s)/polímero(s) hidrófilo(s) que varía entre 0,2 y 0,4.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que se liofilizan las nanopartículas aisladas.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque dicho polímero hidrófilo es tal como se
 55 define según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque la fase orgánica comprende a modo de disolvente el ciclohexano, la metil etil cetona o el isobutiraldehído.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el enfriamiento térmico brusco
 60 se realiza mediante puesta en contacto de la emulsión con nitrógeno líquido.
13. Composición que contiene al menos una nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
14. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque se trata de un material polimérico y
 65 concretamente de un material textil.

- 5
15. Procedimiento de estabilización de un material frente a una degradación UV, que comprende añadir a este material o a un precursor de este material al menos una nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, a modo de agente absorbedor de radiaciones ultravioletas.
 16. Procedimiento para aumentar el factor de protección solar de fibras textiles que comprende inmovilizar sobre dichas fibras al menos una nanopartícula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

FIGURA 1

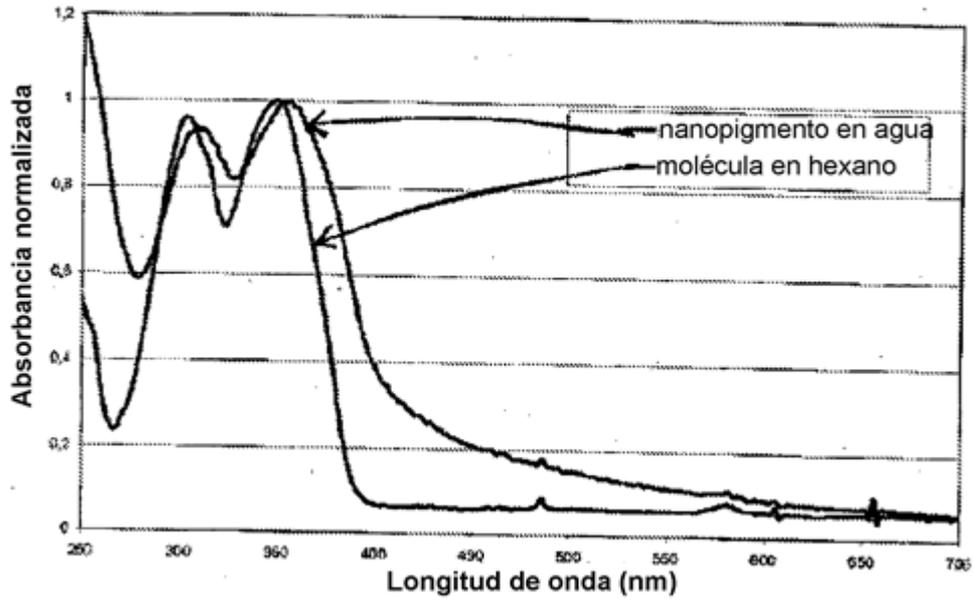


FIGURA 2

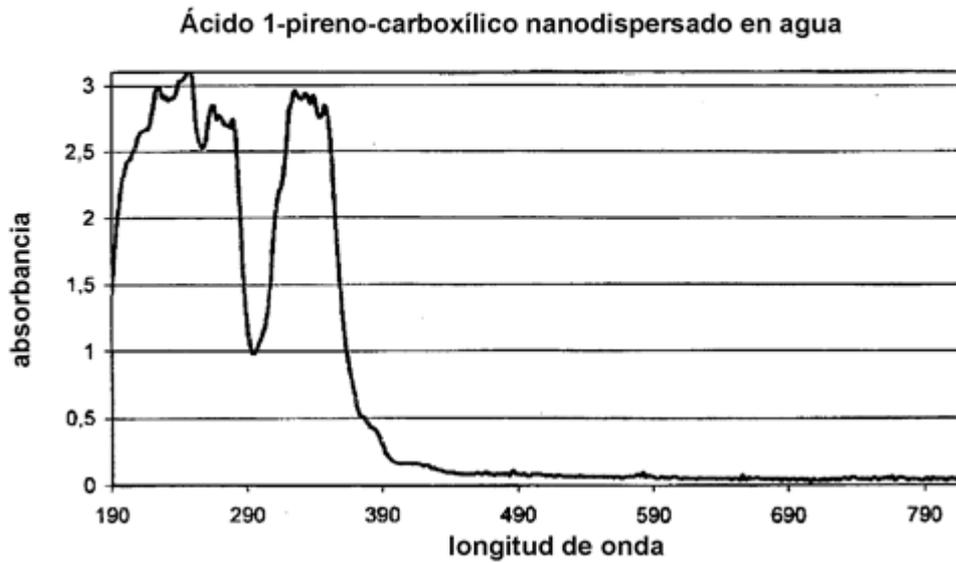


FIGURA 3

