

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 970**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/27** (2006.01)  
**A61K 8/29** (2006.01)  
**A61K 8/25** (2006.01)  
**A61K 8/02** (2006.01)  
**C09C 3/06** (2006.01)  
**C01G 23/04** (2006.01)  
**C01G 9/02** (2006.01)  
**A61K 8/73** (2006.01)  
**A61Q 17/04** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2001 E 01936849 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 1287807**

54 Título: **Composición cosmética**

30 Prioridad:

**05.06.2000 JP 2000167091**

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

**09.03.2015**

73 Titular/es:

**SHOWA DENKO K.K. (100.0%)  
13-9, SHIBA DAIMON, 1-CHOME  
MINATO-KU, TOKYO 105-8518, JP**

72 Inventor/es:

**ISHII, NOBUAKI;  
FUTAMI, JUNKO;  
WADA, KOUICHI y  
TAKAMA, MICHIIHIRO**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 530 970 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

Composición cosmética.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición cosmética, en particular a una composición cosmética que tiene una capacidad de protección contra los rayos ultravioleta. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición cosmética que contiene óxido de titanio u óxido de cinc capaz de mantener la estabilidad de la emulsión durante un largo período en virtud de engrosamiento de un polímero que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral.

**Antecedentes de la técnica**

15 En las composiciones cosméticas que tienen una capacidad de protección contra los rayos ultravioleta, se mezcla un absorbente de ultravioleta a base de un compuesto orgánico o un agente de protección contra los rayos ultravioleta a base de un compuesto inorgánico.

20 El absorbente de radiación ultravioleta a base de un compuesto orgánico presenta un problema de la inestabilidad debido a su propiedad de descomposición y por tanto, en muchos casos se utiliza recientemente un agente de protección contra los rayos ultravioleta a base de un compuesto inorgánico. En particular, se utiliza generalmente óxido de titanio u óxido de cinc.

25 La forma de preparación de la composición cosmética que tiene una capacidad de protección contra los rayos ultravioleta incluye varias formas tales como formas disueltas, formas en emulsión (tipo W/O, tipo O/W, W/O/W), formas en polvo y en forma de gel. En el caso de una forma O/W o en forma de gel, un polímero espesante con un grupo carboxilo en la cadena lateral se utiliza preferentemente como espesante para aumentar la estabilidad de la forma de preparación.

30 Los ejemplos específicos del polímero espesante con un grupo carboxilo en la cadena lateral comprenden polímero de carboxivinilo, carboximetilcelulosa, carboximetilalmidón, poli(acrilato de sodio), alginato de propilenglicol y sal de ácido gálico. Entre estos, se utiliza ampliamente polímero de carboxivinilo.

35 El polímero de carboxivinilo se caracteriza y presenta ventajas por que con una concentración baja puede obtenerse gran estabilidad por engrosamiento, que puede conseguirse reproducibilidad que los polímeros naturales no pueden realizar, que la estabilidad por temperatura y la resistencia a los microorganismo son altas, que el pH y la viscosidad que pueden utilizarse tienen una amplio intervalo, y que está provisto de propiedades de uso apropiado en la aplicación a la piel. Por lo tanto, el polímero de carboxivinilo se está utilizando ampliamente en materiales cosméticos. Por ejemplo, el documento JP-A-08-505624 (WO94/15580) da a conocer una composición en emulsión de aceite en agua que comprende una partícula fina de pigmento que tiene la superficie tratada para que sea hidrófoba, y un espesante polímero de ácido carboxílico. El documento JP-A-09-151110 da a conocer polímero de (met)acrilato de alquilo como espesante para un cosmético líquido que contiene un polvo inorgánico tal como óxido de titanio.

45 En el caso en el que se utiliza el polímero de carboxivinilo en combinación con óxido de titanio u óxido de cinc en una composición cosmética de protección contra los rayos ultravioleta, el óxido de titanio o el óxido de cinc utilizado en combinación para aumentar la capacidad de protección contra los rayos ultravioleta se forma probablemente en partículas microfinas y el aumento resultante en la actividad superficial de óxido de titanio u óxido de cinc (acción catalítica) provoca el deterioro del polímero de carboxivinilo. La actividad superficial puede suprimirse en cierta medida mediante el tratamiento de la superficie con sílice, alúmina o similares, sin embargo, el deterioro fotocatalítico del polímero de carboxivinilo no puede ser suprimido satisfactoriamente mediante tratamientos convencionales de la superficie. Por consiguiente, en la preparación en forma de gel y en la separación o la formación de crema en la preparación en forma de emulsión tiene lugar la reducción de la viscosidad.

55 El polímero de carboxivinilo deteriora la estabilidad en forma de preparación debido al efecto de ión metálico, porque el grado de hidratación del polímero se reduce por la reacción entre el ión metálico y un grupo carboxilo y por lo tanto, la viscosidad disminuye. En la producción convencional de óxido de titanio u óxido de cinc tratado en superficie, el tratamiento de la superficie utiliza la precipitación de óxido metálico inorgánico procedente de silicato de sodio o aluminato de sodio y dado que el ion sodio permanece, iones polivalentes tales como calcio, magnesio y hierro están contenidos como impurezas en muchos casos.

65 Además, el óxido de cinc convencional tratado en superficie es insuficiente en la formación de la película y por lo tanto, el ion cinc se eluye acompañando la disolución de óxido de cinc. Como resultado, cuando se utiliza óxido de titanio u óxido de cinc convencional tratado en superficie en combinación con polímero de carboxivinilo, la viscosidad disminuye durante la elución de iones y la estabilidad de la forma de preparación se deteriora desfavorablemente.

**Exposición de la invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición cosmética con protección contra los rayos ultravioleta que contiene óxido de titanio u óxido de cinc, que puede mantener la estabilidad de la forma de preparación (emulsión o gel) durante un largo periodo por el engrosamiento del polímero de carboxivinilo.

Como resultado de exhaustivas investigaciones para alcanzar el objetivo descrito anteriormente, los presentes inventores han descubierto que puede conseguirse una composición cosmética que tiene las propiedades deseadas cuando el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con una determinada película de sílice densa se mezcla en combinación con un polímero que tiene un grupo carboxilo en la cadena lateral. La presente invención se ha realizado basándose en este hallazgo.

Más específicamente, la presente invención se refiere a la composición cosmética siguiente y óxido de titanio recubierto con sílice y/o al óxido de cinc recubierto con sílice utilizado para la composición cosmética.

[1] Una composición cosmética que comprende óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice, que puede obtenerse por un procedimiento que comprende óxido de titanio u óxido de cinc con recubrimiento con una composición formadora de película de sílice que contiene (1) un ácido silícico que no tiene un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor que puede producir el ácido silícico, (2) agua, (3) un álcali y (4) un disolvente orgánico, y que presenta una proporción de agua/disolvente orgánico (en volumen) de 0,1 a 10 y una concentración en ácido silícico de 0,0001 a 5 mol/litro para depositar selectivamente sílice sobre la superficie de óxido de titanio o de óxido de cinc y un polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral,

en la que la composición cosmética comprende óxido de titanio recubierto de sílice u óxido de cinc recubierto de sílice con una película densa de sílice que presenta un espesor de película de 0,1 a 100 nm y un índice de refracción de 1,435 o más.

[2] La composición cosmética tal como se describe en el punto [1] anterior, en la que el polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral es por lo menos un polímero seleccionado de entre un grupo consistente en polímero de carboxivinilo, carboximetilcelulosa, carboximetilalmidón, poli (acrilato de sodio), alginato de propilenglicol y sal de ácido algínico.

[3] La composición cosmética tal como se describe en el punto [2] anterior, en la que el polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral es un polímero de carboxivinilo.

[4] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriores, en la que cuando el óxido de titanio recubierto de sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice es dispersado por el 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 50% o más de la viscosidad inicial.

[5] La composición cosmética tal como se describe en el punto [4] anterior, en la que cuando el óxido de titanio recubierto de sílice es dispersado por el 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 70% o más de la viscosidad inicial.

[6] La composición cosmética tal como se describe en el punto [4] anterior, en la que cuando el óxido de cinc recubierto con sílice es dispersado por el 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 60% o más de la viscosidad inicial.

[7] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [6] anteriores, en la que la actividad fotocatalítica del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice determinada por el método de autoxidación en tetralina es 60 Pa/min o menos.

[8] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [7] anteriores, en la que el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice tiene un tamaño de partícula principal de 5 a 200 nm.

[9] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores, en el que la relación I de la intensidad del pico de absorción entre 1.150 y 1.250  $\text{cm}^{-1}$  a la intensidad de pico de absorción entre 1.000 y 1.100  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de infrarrojos ( $I = I_1 / I_2$ , en el que  $I_1$  es la intensidad del pico de absorción de 1.150 a 1.250  $\text{cm}^{-1}$  e  $I_2$  es la intensidad del pico de absorción de 1.000 a 1.100  $\text{cm}^{-1}$ ) de la película de sílice es 0,2 o más.

[10] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [9] anteriores, en la que la velocidad de decoloración del colorante ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{h}$ ) del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice medido por el método Sunset Yellow es 0,1 o inferior.

[11] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [10] anteriores, en la que la velocidad de descomposición del absorbente orgánico de ultravioleta ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{h}$ ) del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice medida por el método de Parsol es 0,01 o inferior.

5 [12] La composición cosmética tal como se describe en cualquiera de los puntos [1] a [11], en el que el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice se mezcla en una cantidad de 0,1 a 50% en masa con relación a toda la cantidad de composición cosmética.

10 [13] Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con una película densa de sílice que tiene un espesor de película de 0,1 a 100 nm y un índice de refracción de 1,435 o más utilizado para la composición cosmética descrita en cualquiera de los puntos [1] a [12] anteriores, que puede obtenerse recubriendo óxido de titanio u óxido de cinc con una composición formadora de película de sílice que contiene (1) un ácido silícico que no tiene ni un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor que puede producir el ácido silícico, (2) agua, (3) un álcali y (4) un disolvente orgánico y con una relación agua/disolvente orgánico (en volumen) de 0,1 a 10 y una  
15 concentración de ácido silícico de 0,0001 a 5 moles/litro para depositar selectivamente sílice sobre la superficie de óxido de titanio o de óxido de cinc.

### Modo de poner en práctica la invención

20 El modo de poner en práctica la invención se describe con detalle a continuación, sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

La presente invención se describe tomando como ejemplo el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice de cada óxido de titanio y óxido de cinc recubierto con sílice, alúmina o con ambos sílice y  
25 alúmina que pueden utilizarse en la presente invención.

En la composición cosmética de la presente invención, se utiliza un óxido de titanio recubierto con sílice o un óxido de cinc recubierto con sílice, que se obtiene por un método de puesta en contacto de polvo de óxido de titanio o polvo de óxido de cinc con una composición formadora de película de sílice que comprende ácido silícico, agua, un  
30 álcali y un disolvente orgánico y que tiene una proporción agua/disolvente orgánico en volumen de 0,1 a 10 y una concentración de silicio de 0,0001 a 5 moles/litro para depositar selectivamente sílice densa sobre la superficie del polvo de óxido de titanio o polvo de óxido de cinc.

En el óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice recubierto con una película de sílice densa, que puede utilizarse más adecuadamente en la composición cosmética de la presente invención, la relación I de la intensidad del pico de absorción entre 1.150 y 1.250  $\text{cm}^{-1}$  a la intensidad pico de absorción entre 1.000 y 1.100  
35  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de absorción infrarroja ( $I=I_1/I_2$ , en el que  $I_1$  es la intensidad del pico de absorción entre 1.150 y 1.250  $\text{cm}^{-1}$  e  $I_2$  es la intensidad del pico de absorción entre 1.000 y 1.100  $\text{cm}^{-1}$ ) es 0,2 o más y el índice de refracción es 1,435 o superior.

El ácido silícico para su utilización en la composición formadora de película de sílice indica ácido ortosilícico o un polímero del mismo que no tiene grupo orgánico y halógeno, tal como ácido metasilícico, ácido mesosilícico, ácido mesotrisilícico y ácido mesotetrasilícico, que se describen, por ejemplo, en el párrafo "Silicic Ácid" de la  
40 *Encyclopaedia Chimica*, 7ª imp., Kyoritsu Shuppan (15 de marzo de 1969).

La composición que contiene ácido silícico se puede conseguir añadiendo agua, un álcali y un disolvente orgánico para tetraalcoxilano ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en la que R es un grupo hidrocarburo (ejemplos específicos de los mismos incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, silano y tetraisopropoxisilano y tetra-n-butoxisilano)), agitando la mezcla y dejando de este modo que proceda una reacción de hidrólisis. Este método es práctico y  
50 preferido debido a la facilidad en el manejo u operación. Entre estos materiales, se prefiere el tetraetoxisilano.

La composición que contiene ácido silícico también puede obtenerse por un procedimiento de hidrólisis de tetrahalogenuro de silano añadiendo agua, un álcali y un disolvente orgánico al mismo, un procedimiento de adición de un álcali y un disolvente orgánico a un vaso de agua, o un procedimiento de tratamiento de un vaso de agua con  
55 una resina de intercambio catiónico y adición a ésta de un álcali y un disolvente orgánico. El tetraalcoxilano, el tetrahalogenuro de silano o el vaso de agua utilizados como materia prima de ácido silícico no está particularmente limitado y se utilizan en la industria o es muy conocido puede utilizarse como reactivo, sin embargo, un material de mayor pureza es adecuado. La composición formadora de película de sílice para su utilización en la presente invención puede contener un material sin reaccionar de la materia prima descrita anteriormente para el ácido silícico.

La cantidad de ácido silícico está comprendida entre 0,0001 y 5,0 mol/litro, con relación a la concentración de silicio. Si la concentración de silicio es inferior a 0,0001 mol/litro, se forma la película de sílice a una velocidad muy baja y esto no es práctico, mientras que si excede de 5 moles/litro, no se forma el recubrimiento y pueden producirse partículas de sílice en el composición.  
60

La concentración de silicio puede calcularse a partir de la cantidad de, por ejemplo, tetraalcoxilano añadido, pero  
65

también puede medirse por análisis espectroquímico de absorción atómica de la composición. La medición se puede realizar utilizando un espectro a una longitud de onda de 251,6 nm para la línea analítica y acetileno/óxido nitroso para el marco.

- 5 El agua utilizada en la composición formadora de película de sílice no está particularmente limitada, pero es preferentemente agua en la que se eliminan las partículas por filtración o similar. Si el agua contiene partículas, las partículas se pueden mezclar desfavorablemente en el producto como impureza.

10 El agua se utiliza en una cantidad de 0,1 a 10 con relación a la proporción de agua/disolvente orgánico en volumen. Si la proporción de agua/disolvente orgánico en volumen supera o es inferior a este intervalo, no se puede formar el recubrimiento o la velocidad de formación de la película puede disminuir mucho. La proporción de agua/disolvente orgánico en volumen es preferentemente de 0,1 a 5 y más preferentemente de 0,1 a 0,5. En la medida en que la proporción de agua/disolvente orgánico en volumen es de 0,1 a 5, el tipo de álcali empleado no está limitado. En el caso en el que la proporción de agua/disolvente orgánico en volumen es 5 o más, el recubrimiento se forma preferentemente empleando un álcali exento de metal alcalino tal como amoníaco, bicarbonato amónico y carbonato amónico.

20 El álcali utilizado en la composición formadora de película de sílice para su utilización en la presente invención no está particularmente limitado, pero ejemplos del álcali que pueden utilizarse incluyen álcalis inorgánicos tales como amoníaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; sales alcalinas inorgánicas tales como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio; álcalis orgánicos tales como monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, piridina, anilina, colina, hidróxido de tetrametilamonio y guanidina; y sales alcalinas de ácidos orgánicos, tales como formiato de amonio, acetato de amonio, formiato de monometilamina, acetato de dimetilamina, lactato de piridina, ácido guanidinacético y acetato de anilina.

25 Entre estos, a la luz del control de la velocidad de reacción, se prefieren el amoníaco, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, formiato de amonio, acetato de amonio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Los álcalis descritos anteriormente para su utilización en la composición formadora de película de sílice se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

30 La pureza de álcali para utilización en la presente invención no está particularmente limitada y un álcali utilizado en la industria o ampliamente conocido como reactivo puede utilizarse, pero se prefiere un álcali de mayor pureza.

- 35 El índice de formación de película de sílice se puede aumentar de manera efectiva elevando la temperatura en la formación de la película. En este caso, se utilizan preferentemente un álcali y un disolvente orgánico que no se volatilizan o se descomponen fácilmente a la temperatura de formación de película.

40 Con respecto a la cantidad de álcali utilizado para la formación de la película en la presente invención, por ejemplo, en el caso de carbonato de sodio, el revestimiento puede formarse añadiendo el álcali en una pequeña cantidad de aproximadamente 0,002 mol/litro pero el álcali puede también añadirse en una gran cantidad de aproximadamente 1 mol/litro. Sin embargo, si un álcali sólido se añade en exceso de solubilidad, el álcali se mezcla de manera desfavorable en el polvo de óxido metálico como impureza.

45 Utilizando un álcali que no contiene un metal alcalino como componente principal, puede prepararse polvo de óxido metálico recubierto de sílice que tiene un pequeño contenido de metal alcalino. En este caso, amoníaco, carbonato de amonio y bicarbonato de amonio se prefieren a la luz de la velocidad de formación de película y la facilidad en la eliminación de la materia residual.

50 En la presente invención, el disolvente orgánico para su utilización en la composición formadora de película de sílice es preferentemente un disolvente orgánico que proporciona la composición como solución uniforme. Ejemplos del mismo comprenden alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y pentanol; éter-acetales tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; aldehídos tales como acetaldehído; cetonas tales como acetona, diacetona alcohol, y metiletilcetona; y derivados de alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol. Entre estos, a la luz del control de la velocidad de reacción, se prefieren los alcoholes y el etanol es más preferido. Estos disolventes orgánicos se pueden utilizar ya sea individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

55 La pureza del disolvente orgánico para su utilización en la composición formadora de película de sílice no está particularmente limitada y un disolvente orgánico utilizado en la industria o comúnmente utilizado en un amplio rango como reactivo puede utilizarse, pero se prefiere un disolvente orgánico de pureza superior.

60 En la preparación de la composición formadora de película de sílice, se puede aplicar un procedimiento general para la preparación de una solución. Por ejemplo, puede utilizarse un método de adición de un álcali y agua cada uno en una cantidad predeterminada a un disolvente orgánico, seguido de agitación, y a continuación adición de tetraetoxisilano, seguido de agitación. Sea cual sea el que se añada antes en la mezcla, se puede formar un recubrimiento. Al mezclar agua y tetraetoxisilano, ambos se diluyen preferentemente con un disolvente orgánico a la

luz del control de la reacción.

La composición formadora de película de sílice preparada de este modo es una composición estable y sustancialmente no provoca deposición o precipitación antes de que la composición se ponga en contacto con el polvo de óxido de metal. Cuando el polvo de óxido metálico se pone en contacto con la composición, la sílice comienza a depositarse selectivamente sobre la superficie del polvo de óxido de metal.

El procedimiento de producción de óxido de titanio como materia prima del óxido de titanio recubierto con sílice no está particularmente limitado y cualquier método puede utilizarse. Puede utilizarse un óxido de titanio producido por cualquier procedimiento de producción tal como la oxidación de  $TiCl_4$  en fase de vapor a alta temperatura, la hidrólisis de  $TiCl_4$  en fase de vapor, el procedimiento del ácido sulfúrico y el procedimiento del cloro. Con respecto a la forma cristalina de óxido de titanio, puede utilizarse cualquiera de entre amorfa, rutilo, anatasa y brookita y también puede utilizarse una mezcla de las mismas. A la luz del control del tamaño de partícula secundaria, el óxido de titanio se reduce preferentemente en impurezas tanto como sea posible, se reduce más preferentemente en el coagulación.

El método de producción de óxido de cinc como materia prima del óxido de cinc recubierto con sílice no está particularmente limitado y puede utilizarse cualquier procedimiento. Puede utilizarse un óxido de cinc producido por oxidación con evaporación del metal cinc electrolítico, o producido por calcinación de hidróxido de cinc, carbonato de cinc, sulfuro de cinc, oxalato de cinc o similares, que se obtienen por neutralización de una solución acuosa de sal soluble en agua tal como sulfato de cinc y cloruro de cinc o una mezcla de óxido de cinc mencionado anteriormente. Sin embargo, a la luz del control del tamaño de partícula secundaria, el óxido de cinc se reduce preferentemente en impurezas tanto como sea posible, más preferentemente se reduce en la coagulación.

En la presente invención, la película de sílice se puede formar sumergiendo óxido de titanio u óxido de cinc en la composición formadora de película de sílice y manteniéndole a una temperatura predeterminada para depositar selectivamente sílice sobre la superficie del óxido de titanio u óxido de cinc. Además, un método para preparar previamente la composición formadora de película y cargar óxido de titanio u óxido de cinc en la composición, un método para poner en suspender previamente óxido de titanio u óxido de cinc en un disolvente, añadir otros componentes de la materia prima para preparar una composición formadora de película de sílice, o similares pueden utilizarse. En otras palabras, el orden de carga de las materias primas de la composición formadora de película y del óxido de titanio u óxido de cinc no está particularmente limitado y cualquiera que se cargue antes, se puede formar una película de sílice.

Entre estos procedimientos, se prefiere un método de preparación de una suspensión que contiene óxido de titanio u óxido de cinc, agua, un disolvente orgánico y un álcali, y añadir gota a gota a ésta tetraalcoxilano diluido con un disolvente orgánico a un ritmo constante, debido a que puede formarse una película de sílice más densa y puede crearse un procedimiento continuo útil en la industria.

La película de sílice crece por deposición en la superficie de óxido de metal y por lo tanto, a medida que aumenta el tiempo de formación de la película, el revestimiento puede tener un espesor mayor. Por supuesto, cuando la mayoría de ácido silícico en la composición formadora de película se consume por la formación de recubrimiento, la velocidad de formación de la película disminuye, sin embargo, añadiendo sucesivamente ácido silícico en una cantidad correspondiente a la porción consumida, la película de sílice puede formarse de manera continua a una velocidad de formación práctica de la película. En particular, cuando se forma la película de sílice manteniendo el óxido de titanio en la composición formadora de película que se ha añadido a la misma un ácido silícico correspondiente al espesor deseado de la película de sílice durante un tiempo predeterminado y con lo que se consume el ácido silícico, un ácido silícico correspondiente a la porción consumida se puede añadir además después de que el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice se saca del sistema, por lo que la composición se puede utilizar continuamente en la formación de la película en el siguiente óxido de titanio u óxido de cinc y puede crearse un proceso continuo que tiene gran rentabilidad y buena productividad.

En el caso de un procedimiento de preparación de una suspensión que contiene óxido de titanio u óxido de cinc, agua, un disolvente orgánico y un álcali y adición gota a gota a la misma de tetraalcoxilano diluido con un disolvente orgánico a una velocidad constante, una solución obtenida diluyendo tetraalcoxilano correspondiente al espesor deseado de película de sílice con un disolvente orgánico se añade gota a gota a una velocidad constante de acuerdo con la velocidad de hidrólisis, con lo que el tetraalcoxilano se consume completamente, una película densa de sílice que tiene un espesor deseado se puede formar y cuando se saca fuera del sistema el óxido de titanio recubierto con sílice producido, puede obtenerse un producto de alta pureza exento de tetraalcoxilano sin reaccionar residual. Por supuesto, el disolvente una vez se saca el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice puede reciclarse en la formación de la película siguiente y por lo tanto, puede crearse un procedimiento favorecido con gran rentabilidad y gran productividad.

La temperatura en la formación de la película de sílice no está especialmente limitada, pero está comprendida preferentemente entre 10 y 100°C, más preferentemente entre 20 y 50°C. A medida que la temperatura es más alta, la velocidad de formación de la película aumenta más, sin embargo, si la temperatura es excesivamente alta, la

composición de la solución no puede mantenerse constante, debido a la volatilización de los componentes en la composición, mientras que si la temperatura es demasiado baja, la formación de la película avanza a una velocidad baja y esto no es práctico.

- 5 El pH en la formación de la película puede ser suficiente si se encuentra en la región alcalina. Sin embargo, en el caso de la formación de la película de sílice en un óxido de metal que tiene una solubilidad que aumenta en función del pH, el pH de la composición formadora de película está preferentemente controlado.

10 Después de la formación de la película, el óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice se pueden aislar por separación sólido-líquido. El aislamiento se puede realizar por un procedimiento general de separación tal como filtración, sedimentación centrífuga y separación centrífuga.

15 Al realizar el secado después de la separación sólido-líquido, puede obtenerse. óxido de titanio u óxido de cinc recubierto con sílice reducido en el contenido de agua. En el secado, puede utilizarse un procedimiento general de secado, tal como secado natural, secado con aire caliente, secado al vacío y secado por pulverización. En caso de que la coagulación de las partículas se produzca por secado, puede molerse el agregado.

20 En el óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice de la presente invención, la película de sílice tiene una capacidad muy alta de forma siguiente, y ya que las partículas primarias de óxido de titanio u óxido de cinc como sustrato cada uno está recubierto con una película de sílice densa que tiene un alto poder de recubrimiento, la película de sílice no se rompe por la molienda. El método de molienda no está especialmente limitado y puede utilizarse un molino de chorro, un molino rotatorio de alta velocidad o similar.

25 En la película de sílice obtenida por el procedimiento descrito anteriormente, la relación I de la intensidad del pico de absorción entre 1.150 y 1.250  $\text{cm}^{-1}$  a la intensidad de pico de absorción entre 1.000 y 1.100  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de absorción infrarroja ( $I=I_1/I_2$ , en el que  $I_1$  es la intensidad del pico de absorción entre 1.150 y 1.250  $\text{cm}^{-1}$  e  $I_2$  es la intensidad del pico de absorción entre 1.000 y 1.100  $\text{cm}^{-1}$ ) es 0,2 o más y el índice de refracción es 1,435 o más. El revestimiento de sílice, en cuanto que tiene un enlace químico o un grupo funcional de la película de sílice formada mientras no se realiza la calcinación en un método sol-gel convencional, presenta propiedades físicas específicas diferentes en la hidrofilia, lipofilia o similares de la película de sílice obtenida por calcinación. Sin embargo, este revestimiento de sílice es denso y práctico.

35 El término "denso" tal como se utiliza en la presente memoria significa que la película de sílice formada tiene una alta densidad, es uniforme y está exenta de agujeros de alfiler o grietas. El término "práctico" tal como se utiliza significa que el enlace entre la sílice y el sustrato de óxido metálico (enlace -Si-O-M-, en el que M es Ti o Zn) es lo suficientemente fuerte como para no provocar desprendimiento o similares del recubrimiento y que no se cambien fácilmente las propiedades físicas de óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice.

40 Además, esta película de sílice tiene buena compatibilidad con la forma complicada del sustrato de óxido de titanio u óxido de cinc e incluso si el espesor es tan pequeño como aproximadamente 0,5 nm, la película presenta un buen poder cubriente y gran capacidad de enmascaramiento de la actividad fotocatalítica. Además, ya que la película de sílice puede tener un contenido muy reducido de metal alcalino, la película de sílice no se disuelve, incluso en una atmósfera de alta temperatura y alta humedad y las propiedades físicas del óxido de titanio recubierto de sílice no se cambian.

45 El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la composición cosmética de la presente invención tiene un espesor de película de sílice de 0,1 a 100 nm, preferentemente de 0,5 a 25 nm. Si el espesor de la película de sílice es inferior a 0,1 nm, no se puede obtener un efecto de enmascaramiento suficientemente alto de la actividad fotocatalítica y la composición cosmética obtenida no puede tener estabilidad de la forma de preparación en algunos casos, mientras que si es superior a 100 nm, una composición cosmética que tiene capacidad de protección contra los rayos ultravioleta suficientemente alta no puede obtenerse y por lo tanto, esto no se prefiere.

55 El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención tiene un tamaño de partícula primaria de 5 a 200 nm, preferentemente de 5 a 120 nm. Si el tamaño de partícula primaria se aparta de este intervalo, no se puede obtener una composición cosmética que tiene una alta capacidad de protección contra los rayos ultravioleta y por lo tanto, esto no se prefiere.

60 La expresión "partícula primaria" tal como se utiliza en la presente invención indica una partícula definida en Kiichiro Kubo *et al.*, Funtai (polvo), págs. 56-66 (1979).

65 La actividad fotocatalítica medida por el método de autooxidación en tetralina del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención es 60 Pa/min o inferior, preferentemente 50 Pa/min o inferior. Si la actividad fotocatalítica medida por el método de la autooxidación en tetralina excede de este intervalo, no se puede obtener un efecto de enmascaramiento suficientemente alto de la actividad fotocatalítica y la composición cosmética obtenida desfavorablemente puede no tener estabilidad de la

forma de preparación.

5 La velocidad de decoloración de colorante medido por el método Sunset Yellow (véase a continuación para más detalles) del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención es preferentemente 0,1 o inferior, más preferentemente 0,05 o inferior. Si excede de 0,1, el efecto de enmascaramiento de la actividad fotocatalítica no es suficientemente alto y la composición cosmética obtenida puede fallar en tener alta estabilidad de la forma de preparación.

10 La velocidad de descomposición del absorbente ultravioleta orgánico medida por el método Parsol (véase a continuación para más detalles) del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención es preferentemente 0,02 o inferior, más preferentemente 0,01 o inferior. Si excede de 0,02, el efecto de enmascarar la actividad fotocatalítica no es suficientemente alto y la composición cosmética obtenida puede fallar en tener alta estabilidad de la forma de preparación.

15 El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención no necesita estar particularmente calcinado pero, por supuesto, puede calcinarse antes de su uso.

20 La superficie del óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención puede tratarse para que sea hidrófoba. Específicamente, en el caso de la dispersión en aceite en la formulación cosmética, se utilizan preferentemente los que tienen la superficie hidrófoba. Para comunicar características hidrófobas, puede ser aplicable un procedimiento que comprende el tratamiento con uno o más materiales que comunican características hidrófobas seleccionados del grupo que consiste en aceites de silicona, alcoxisilanos, agentes de acoplamiento de silano y sales de ácidos grasos superiores para recubrir la superficie.

25 Los ejemplos del material que comunica características hidrófobas incluyen ácidos grasos superiores tales como la cera, éster de glicerilo de ácido graso superior, ácido graso superior, sal de metal polivalente de ácido graso superior y sal de metal polivalente de compuesto alifático superior sulfonado; alcoholes superiores y derivados de los mismos; compuestos orgánicos de flúor tales como ácido graso superior perfluorado o fluorado parcial y alcohol superior perfluorado o fluorado parcial; compuestos orgánicos de silicio tales como aceite de silicona dimetilpolisiloxano, metilpolisiloxano ácido, aceite de silicona modificado), agente de acoplamiento de silano, alcoxisilanos, clorosilanos y silazanos. Entre estos, se prefiere la sal de metal polivalente de ácido graso superior, aceite de silicona, agente de acoplamiento de silano o alcoxisilanos. A partir del efecto práctico, es más preferible alcoxisilanos o agente de acoplamiento de silano. Tratamiento de superficies con alcoxisilanos se puede llevar a cabo por un procedimiento en fase líquida o un procedimiento en seco. Se prefiere un procedimiento en fase líquida por la siguiente razón. Según el procedimiento que comprende recubrimiento de sílice poniendo en contacto partículas finas de óxido metálico con una composición formadora de película de sílice, añadiendo a la misma el material que comunica características hidrófobas sin separar las partículas finas, y si es necesario, añadir un álcali, agua y un disolvente, tratamiento en superficie del óxido metálico recubierto de sílice con el material que comunica características hidrófobas se puede llevar a cabo de forma continua. Los procesos intermedios para la separación y purificación se pueden omitir en este procedimiento, por lo tanto es un método de producción con ventajas para la industria.

45 La cantidad de recubrimiento de material que comunica características hidrófobas puede ser una cantidad mínima o más para el recubrimiento de la superficie de la partícula de óxido metálico recubierto de sílice completamente con el material que comunica características hidrófobas. El límite superior de la cantidad de adición de material que comunica características hidrófobas no se puede generalizar, pero la adición en exceso no es económica debido a que otra cantidad de depósito distinta del depósito en la superficie de las partículas de óxido metálico recubierto de sílice aumenta. Generalmente, la cantidad de material que comunica características hidrófobas añadida es preferentemente de 0,5 a 30% en masa de la partícula de óxido metálico recubierto de sílice, y más preferentemente de 0,5 a 20% en masa. Si la cantidad de recubrimiento es inferior a 0,5% en masa, las características hidrófobas se reducen, mientras que si excede de 20% en masa, la capacidad de protección contra los rayos ultravioleta puede reducirse.

55 El polímero que tiene un grupo carboxilo en la cadena lateral se utiliza para la composición cosmética de la presente invención. Los ejemplos del polímero que tiene un grupo carboxilo en la cadena lateral incluyen polímero de carboxivinilo, carboximetilcelulosa, carboximetilalmidón, poli(acrilato de sodio), alginato de propilenglicol y sal de ácido gálico. Entre estos, se prefiere polímero de carboxivinilo.

60 El modo de utilizar el polímero de carboxivinilo se describe a continuación.

65 El polímero de carboxivinilo es principalmente un polvo fino blanco obtenido al formar un ácido acrílico en un polímero por una polimerización en solución y secando el polímero. Este polímero es soluble en agua. El disolvente utilizado para la polimerización puede ser benceno, acetato de etilo, un disolvente mixto de acetato de etilo y ciclohexano, o similares. Dado que el disolvente puede permanecer y causar un problema en la seguridad, un disolvente mixto de acetato de etilo y ciclohexano se utiliza preferentemente a la luz de la calidad del producto. El rasgo característico de polímero de carboxivinilo se atribuye al grupo carboxilo en el polímero. El polímero en polvo

es rígido y en espiral debido a la falta de solvatación. Cuando el polímero se dispersa en agua, las moléculas se hidratan y el estado enrollado se afloja hasta cierto punto, con lo que aumenta la viscosidad.

5 Cuando el polímero se neutraliza más con un álcali, el grupo carboxilo se ioniza para generar menos carga a lo largo del esqueleto del polímero y la resiliencia del mismo produce hinchazón, como resultado, se produce espesamiento de repente. En virtud de este efecto de espesamiento, el polímero de carboxivinilo se utiliza en muchos casos con el fin de estabilizar la forma de preparación de la composición cosmética, particularmente una emulsión O/W tales como una crema y una loción, o de un material cosmético de tipo gel. El polímero de carboxivinilo presenta ventajas de que puede obtenerse una alta estabilidad de espesamiento con una baja concentración, que puede alcanzarse la reproducibilidad que no puede ser realizada por polímeros naturales, que la estabilidad a la temperatura y la resistencia a microorganismos son altas, que el pH y la viscosidad que pueden utilizarse presentan un amplio intervalo, y que se proporciona una propiedad de buena utilización en la aplicación a la piel. Por lo tanto, el polímero carboxi se está empleando más en materiales cosméticos en comparación con otros espesantes.

15 El comportamiento de la viscosidad de polímero de carboxivinilo varía en función del peso molecular, el grado de reticulación, la estructura molecular o similares, y la adaptabilidad a las preparaciones cosméticas también difiere, sin embargo, las propiedades físicas del polímero de carboxivinilo que puede utilizarse en la composición cosmética de la presente invención no está particularmente limitado, siempre y cuando éstas cumplan los Standards of Cosmetics Ingredients. Ejemplos de polímero de carboxivinilo que se puede utilizar en la composición cosmética de la presente invención incluyen "CARBOPOL", una denominación comercial, producido por BFGoodrich.

20 La composición cosmética de la presente invención se produce por un procedimiento convencional que utiliza el óxido de titanio recubierto de sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice descritos anteriormente y el polímero de carboxivinilo, junto con materias primas convencionales que pueden utilizarse para una composición cosmética.

25 La composición cosmética de la presente invención es, pero no se limita a, una composición cosmética en forma líquida y ejemplos específicos de la misma comprenden crema, esencia, loción, loción cutánea, loción lechosa y gelatina.

30 La composición cosmética de la presente invención se compone de una parte en polvo y una parte oleosa. El material que constituye la parte en polvo incluye, además del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice, un pigmento extendedor (por ejemplo, mica, talco, caolín, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, anhídrido de ácido silícico, óxido de aluminio, sulfato de bario), un pigmento blanco (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc) y un pigmento de color (por ejemplo, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro negro, óxido de cromo, azul ultramar de hierro, negro de humo). Estos materiales se pueden mezclar apropiadamente. A fin de mejorar aún más el parecer sobre la utilización, puede utilizarse también un polvo esférico (por ejemplo, polvo de nilón, polvo de polimetacrilato de metilo). Además, de manera similar al óxido de titanio recubierto con sílice o al óxido de cinc recubierto con sílice, se puede utilizar óxido de cerio en partículas finas o similares para evitar los rayos ultravioleta, y esta partícula también está recubierta preferentemente con la película densa de sílice de la presente invención.

40 Los ejemplos de la parte oleosa mezclada en la composición cosmética de la presente invención comprenden vaselina líquida, escualeno, aceite de ricino, diisoestearato de glicerilo, tri-2-etilhexanoato de glicerilo, miristato de isopropilo, triisoestearato de glicerilo, dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano, vaselina, maleato de diisoestearilo y lanolina purificada.

45 En la parte oleosa, puede mezclarse también un absorbente ultravioleta orgánico. El absorbente ultravioleta orgánico significa un compuesto orgánico que tiene una función de absorber rayos ultravioleta, consumir la energía para la generación de calor, la oscilación, la fluorescencia, radical o similares, y de este modo proteger la piel. El absorbente ultravioleta que se puede utilizar en la composición cosmética de la presente invención no está particularmente limitado, pero ejemplos del mismo incluyen absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona, tipo ácido salicílico, tipo PABA, tipo ácido cinámico, tipo dibenzoilmetano y tipo ácido urocánico. Por ejemplo, se utiliza 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfonato sódico, dihidroxidimetoxi-benzofenona, dihidroxidimetoxibenzofenona-sulfonato sódico, tetrahidroxibenzofenona, ácido p-aminobenzoico, p-aminobenzoato de etilo, p-aminobenzoato de glicerilo, p-dimetilaminobenzoato de amilo, p-dimetilaminobenzoato de octilo, p-metoxicinamato de etilo, p-metoxicinamato de isopropilo, p-metoxicinamato de octilo, p-metoxicinamato de 2-etilhexilo, p-metoxicinamato de sodio, bis(p-metoxicinamato) mono(2-etilhexanoato) de glicerilo, salicilato de octilo, salicilato de fenilo, salicilato de homomentilo, salicilato de dipropilenglicol, salicilato de etilenglicol, salicilato de miristilo, salicilato de metilo, ácido urocánico, urocánato de etilo, 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilmetano, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol, antranilato de metilo o similar.

50 La cantidad del absorbente de ultravioleta mezclado es de 0,1 a 10% en masa, sin embargo, una cantidad apropiada se determina preferentemente según el poder absorbente de rayos ultravioleta del absorbente. El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención presenta un gran efecto de enmascarar la actividad fotocatalítica y por lo tanto, incluso cuando se utiliza el óxido de metal en combinación con el absorbente orgánico de rayos ultravioleta, se puede evitar la descomposición del absorbente, de

modo que una composición cosmética que tiene gran capacidad de protección contra los rayos ultravioleta puede proporcionarse y también, se puede evitar el deterioro del polímero de carboxivinilo por los rayos ultravioleta y aumentarse más en la estabilidad de la forma de preparación.

5 La composición cosmética de la presente invención también puede contener un emulsionante existente en una concentración general. Ejemplos del emulsionante incluyen los descritos en *Japanese Standards of Cosmetics Ingredients (JSCI)*, 2ª edición, anotación, recopilados por Nippon Koteisho Kyokai, publicado por Yakuji Nippo, Ltd. (1984), *Specifications of Ingredient Other Than Those Listed in JSCI*, supervisadas por Examination Division, Pharmaceutical Affairs Bureau, Ministry of Health and Welfare, publicado por Yakuji Nippo, Ltd. (1993),  
 10 *Specifications of Ingredient Other Than Those Listed in JSCI*, Suplemento, supervisadas por Examination Division, Pharmaceutical Affairs Bureau, Ministry of Health and Welfare, publicado por Yakuji Nippo, Ltd. (1993), *The Comprehensive Licensing Standards of Cosmetics by Category*, supervisadas por Examination Division, Pharmaceutical Affairs Bureau, Ministry of Health and Welfare, publicado por Yakuji Nippo, Ltd. (1993), y Kesho-hin Genryo Jiten (*Handbook of Cosmetic Ingredients*), Nikko Chemicals (1991). Se pueden utilizar todos los emulsionantes descritos en estas publicaciones. Además, se pueden utilizar también como emulsionantes los fosfatos de tocoferilo.

En la composición cosmética de la presente invención, un ingrediente antiinflamatorio o antiflogístico existente puede utilizarse en combinación o puede mezclarse. El ingrediente antiflogístico que puede utilizarse en la presente  
 20 invención no está específicamente limitado, pero ejemplos del mismo incluyen antiflogístico de tipo derivado de anilina, antiflogístico de tipo derivado de ácido salicílico, antiflogístico derivado de tipo pirazolona, antiflogístico de tipo indometacina, antiflogístico de tipo ácido mefenámico, antiartrítico, espasmolítico, antitusígeno, expectorante, broncodilatador, mejorador de la función respiratoria, agente antihistamínico, agente antialérgico y agente enzimático antiinflamatorio.

25 Cuando se utiliza un antioxidante como sustancia con actividad inhibidora de la oxidación en combinación en la composición cosmética de la presente invención, la cantidad de radicales libres generados por los rayos ultravioletas puede suprimirse un poco, por lo que la actividad fotocatalítica del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice puede reducirse más y, por lo tanto, puede obtenerse una composición cosmética  
 30 segura que tiene una estabilidad de preparación notablemente excelente y una baja fototoxicidad.

El antioxidante que tiene un efecto de supresión de la actividad fotocatalítica para su utilización en la composición cosmética de la presente invención no está especialmente limitado, pero ejemplos del mismo comprenden la  
 35 vitamina A,  $\beta$ -caroteno, astaxantina, vitamina B, vitamina C, ácido L-ascórbico-2-fosfato de magnesio, ácido L-ascórbico-2-fosfato de sodio, ácido L-ascórbico-2-fosfato de magnesio y sodio, ácido L-ascórbico-2-glucósido, ácido L-ascórbico-ácido-2- fosfórico-5,6-bencilideno, vitamina E natural, dl- $\alpha$ -tocoferol, acetato de dl- $\alpha$ -tocoferil, dl- $\alpha$ -tocoferol fosfato de sodio, ubiquinona, derivados de estas vitaminas, cisteína, glutatión, glutatión peroxidasa, SOD, catalasa, ácido cítrico, ácido fosfórico, polifenol, catequina, extracto de té, ácido cójico, ácido nucleico, hidroquinona y arbutina. Se pueden mezclar uno o más de estos antioxidantes seleccionados.

40 Aparte de los ingredientes descritos anteriormente, la composición cosmética de la presente invención puede contener ingredientes comúnmente mezclados en composiciones cosméticas, tales como grasas y aceites, ceras, hidrocarburos, ácidos grasos, alcoholes, alcoholes polihídricos, sacaridos, ésteres, jabón metálico, compuesto polimérico soluble en agua, tensioactivo, antioxidante, microbicida antiséptico, vitaminas, hormonas y materia  
 45 colorante.

La cantidad del óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice mezclada en la composición cosmética de la presente invención está comprendida entre 0,1 y 50% en masa, preferentemente entre  
 50 0,5 y 35% en masa, aún más preferentemente entre 1 y 20% en masa, referida a la composición cosmética.

El óxido de titanio utilizado para proteger contra los rayos ultravioleta generalmente tiene una proporción mayor de la forma rutilo que de la forma anatasa. Sin embargo, el óxido de titanio recubierto de sílice para su utilización en la  
 composición cosmética de la presente invención está reducida enormemente en los radicales libres generados por los rayos ultravioletas y por lo tanto, independientemente de la forma cristalina, puede obtenerse una composición  
 55 cosmética segura favorecida con una excelente estabilidad de la forma de preparación y baja fototoxicidad.

La composición cosmética de la presente invención no sólo tiene estabilidad de la forma de preparación y capacidad de protección contra los rayos ultravioleta, sino también incluso cuando el óxido de titanio o el óxido de cinc se mezclan en una alta concentración, asegura una excelente sensación en el uso sin causar ninguna sensación  
 60 inestable o mala extensión. La composición cosmética de la presente invención tiene alta transparencia y no da lugar a acabado pálido en el maquillaje tal como se encuentra en el caso de que contenga un polvo de óxido de titanio o de óxido de cinc convencional. Además, la actividad fotocatalítica del óxido de titanio o del óxido de cinc está suficientemente enmascarada y por lo tanto, puede obtenerse estabilidad al almacenamiento sumamente alta sin acelerar la desnaturalización de otros ingredientes en la composición. Un absorbente orgánico de rayos  
 65 ultravioleta puede estar contenido y por lo tanto, puede conseguirse mayor efecto de protección contra los rayos ultravioleta y estabilidad de la forma de preparación. Todavía más, al contener un antioxidante que tiene una

actividad inhibidora de la oxidación, la generación de oxígeno activo o similar puede reducirse en gran medida y la seguridad para el cuerpo humano puede ser elevada.

En la presente invención, el espesor y el índice de refracción de la película de sílice se pueden medir utilizando una película de sílice formada sobre una oblea de silicio sumergida en un sistema que se somete a la síntesis de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice. En esta oblea de silicio, se forma la misma película de sílice que en el óxido metálico. El índice de refracción de la película de sílice puede determinarse con un elipsómetro (LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A, fabricado por ULVAC). El espesor puede determinarse utilizando un medidor de paso.

El espectro de absorción de infrarrojos (FT-IR-8000 fabricado por Nippon Bunko) de la película de sílice del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice se puede determinar por el método del KBr. El tamaño de partícula primaria del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice y el espesor de película de sílice del mismo puede determinarse a partir de una imagen por un microscopio electrónico del tipo de transmisión.

La actividad fotocatalítica, es decir, la velocidad de consumo de oxígeno inicial de óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice de la presente invención puede medirse por el método de autooxidación en tetralina (véase, Manabu Kiyono, *Sanka Titan ~ Bussei to Oyo Gijutsu (Titanium Oxide – Physical Properties and Applied Technique)*, págs. 196-197, Gihodo (1991)). Las condiciones de medición son tales que la temperatura es 40°C, tetralina es 20 ml y óxido de titanio es de 0,02 g.

La actividad fotocatalítica del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención se determina además como un índice de decoloración del colorante por el método Sunset Yellow o una velocidad de descomposición del absorbente orgánico de ultravioleta por el método de Parsol, que se describen en la presente memoria.

La transmitancia de la luz del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención se determina por el método Cosmol descrito en la presente memoria.

#### Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama que muestra la transmitancia de la luz del óxido de titanio recubierto con sílice producido por los ejemplos de producción 2 y 3 según la invención y dos tipos de óxido de titanio convencional tratados en superficie medida por el método Cosmol preparando una suspensión a una concentración de 1% en masa y utilizando una celda de cuarzo de 0,1 mm y un espectrofotómetro.

#### Mejor modo de poner en práctica la invención

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos de producción de óxido de titanio recubierto con sílice y óxido de cinc recubierto con sílice y a los ejemplos de composición cosmética (formulación y procedimiento de producción).

La expresión "óxido de titanio recubierto de sílice u óxido de cinc recubierto con sílice" en la Formulación de los ejemplos representa óxido de titanio recubierto con sílice solo, óxido de cinc recubierto con sílice solo y ambos óxido de titanio recubierto con sílice y óxido de cinc recubierto con sílice en la proporción de 1:4 a 2:3.

#### Ejemplo de producción 1: Producción de óxido de titanio recubierto con sílice

En un recipiente de reacción de 5 l de volumen, se mezclaron 400 ml de agua desionizada, 1.400 ml de etanol (producido por Junsei Kagaku K.K.) y 75 ml de una solución acuosa de amoníaco al 25% en masa (producido por Taisei Kako) y en esto se dispersaron, 105 g de óxido de titanio (óxido de titanio F-1 de alta pureza, producido por Showa Titanium K.K.; tamaño de partículas primarias: 90 nm) para preparar la suspensión 1. Aparte, se mezclaron 193 ml de tetraetoxisilano (producido por Nakarai Tesc), 36 ml de agua y 144 ml de etanol para preparar la solución 1.

A la suspensión 1 en agitación con un agitador magnético, se le añadió la solución 1 a una velocidad constante durante 6 horas. La solución resultante se dejó madurar durante 12 horas. La formación de la película y la maduración se realizaron a 25°C. A continuación, los contenidos sólidos se separaron por filtración centrífuga, se secó al vacío a 50°C durante 12 horas y a continuación se secó con aire caliente a 80°C durante 12 horas para obtener óxido de titanio recubierto con sílice.

#### Ejemplo de producción 2: Producción de óxido de titanio recubierto con sílice

El óxido de titanio recubierto con sílice se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto para la utilización de óxido de titanio que tiene un tamaño de partícula principal diferente (óxido de titanio de alta

pureza F-4 producido por Showa Titanium K.K.; tamaño de partícula principal: 30 nm) en lugar del óxido de titanio del Ejemplo de producción 1.

**Ejemplo de producción 3: Producción de óxido de titanio recubierto con sílice**

En un recipiente de reacción de 5 l de volumen, se mezclaron 420 ml de agua desionizada, 1.930 ml de etanol (producido por Junsei Kagaku K.K.) y 75 ml de una solución acuosa de amoniaco al 25% en masa (producido por Taisei Kako) y en esto se dispersaron, 105 g de óxido de titanio (óxido de titanio F-4 de alta pureza, producido por Showa Titanium K.K.; tamaño de partícula primaria: 30 nm) para preparar la suspensión 2. Aparte, se mezclaron 44 ml de tetraetoxisilano (producido por Nakarai Tesc) y 135 ml de etanol se mixto para preparar la solución 2.

A la suspensión 2 en agitación con un agitador magnético, se le añadió la solución 2 a una velocidad constante durante 6 horas. La solución resultante se dejó madurar durante 12 horas. La formación de la película y la maduración se realizaron a 25°C. Después, la separación sólido-líquido y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 y el producto obtenido se molió en un molino de chorro para obtener óxido de titanio recubierto con sílice.

**Ejemplo de producción 4: Producción de óxido de cinc recubierto con sílice**

En un recipiente de reacción de 50 l de volumen, se mezclaron 18,25 l de agua desionizada, 22,8 l de etanol (producido por Junsei Kagaku K.K.) y 124 ml de una solución acuosa de amoniaco al 25% en masa (producida por Taisei Kako) y en esto se dispersaron, 1,74 Kg de óxido de cinc (Óxido de cinc UFZ-40 de alta pureza, producido por Showa Titanium K.K.; tamaño de partícula principal: 27 nm) para preparar la suspensión 3. Aparte se mezclaron, 1,62 l de tetraetoxisilano (producido por GE Toshiba Silicone) y 1,26 l de etanol para preparar la solución 3.

A la suspensión 3 en agitación, se le añadió la solución 3 a velocidad constante durante 9 horas. La solución resultante se dejó madurar durante 12 horas. La formación de la película y la maduración se realizaron a 45°C. Después, la separación sólido-líquido y el secado se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 y el producto obtenido se molió en un molino de chorro para obtener óxido de cinc recubierto con sílice.

El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en los ejemplos de producción 1 a 4 se determinaron en el espectro de absorción infrarroja de transmisión por el método del KBr. Como resultado, con cualquier polvo de óxido metálico, una absorción originada a partir de la vibración por estiramiento de Si-O-Si se observó desde 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$ , y una absorción originó desde la vibración por estiramiento del C-H no se observó desde 2.800 a 3.000  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que la película formada se identificó como sílice.

Además, se midieron el tamaño de partícula principal, el espesor de la película de sílice, la relación I de las intensidades máximas de absorción en el espectro de absorción de infrarrojos, el índice de refracción de la película de sílice, y la actividad fotocatalítica por el método de autoxidación en tetralina. Las propiedades físicas obtenidas del óxido de titanio recubierto con sílice y del óxido de cinc recubierto con sílice se muestran conjuntamente en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Tamaño principal de partícula, nm	Espesor de película, nm	Valor I	Índice de Refracción	Actividad fotocatalítica, Pa/min
Ejemplo de producción 1	90	10	0,5	1,445	3,8
Ejemplo de producción 2	30	4	0,5	1,445	4,9
Ejemplo de producción 3	30	1	0,4	1,440	4,9
Ejemplo de producción 4	27	3	0,45	1,443	3,9

Medición de la transmitancia de la luz (Método Cosmol):

El óxido de titanio recubierto con sílice de los ejemplos de producción 2 y 3 y dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) se utilizaron como sustancias de ensayo y se midieron en la transmitancia de luz por el método Cosmol. Más específicamente, cada muestra de ensayo se dispersó en triisoestearato de poliglicerilo (Cosmol 43) para preparar una suspensión con una concentración de 1%, la suspensión se colocó en una celda de cuarzo de 0,1

mm de grosor, y se midió la transmitancia de luz con un espectrofotómetro (UV -160, fabricado por SHIMADZU). Los resultados se muestran conjuntamente en la Fig. 1.

5 El óxido de titanio recubierto de sílice para su utilización en la presente invención tiene gran capacidad de protección contra la luz en la región ultravioleta y alta transmitancia en la región visible.

Medición de la velocidad de decoloración del colorante (Método Sunset Yellow):

10 El óxido de titanio recubierto con sílice obtenido en los ejemplos de producción 1 a 3, dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes a cada uno de los productos, dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), el óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en el Ejemplo de producción 4 y el óxido de cinc sin recubrimiento se utilizaron como sustancias de ensayo y se mide en la velocidad de decoloración del tinte por el método Sunset Yellow.

15 Más específicamente, Sunset Yellow FCF (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como un colorante para materiales cosméticos se disolvió en una glicerina al 98% en masa hasta tener una concentración de colorante de 0,02% en masa. Cada sustancia de ensayo se dispersa en la misma hasta tener una concentración de 0,067% en masa y la solución de dispersión resultante se irradió con rayos ultravioleta (intensidad ultravioleta: 1,65 mW/cm<sup>2</sup>). La absorbancia a 490 nm que es una longitud de onda de absorción máxima de Sunset Yellow FCF se midió a una longitud de paso de luz de 1 mm con un espectrofotómetro (UV-160, fabricado por SHIMADZU) con el paso del tiempo y se calculó la diferencia ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{h}$ ) entre la velocidad de disminución de la absorbancia aquí y la velocidad de disminución de la absorbancia en una prueba nula (sin adición de óxido de titanio u óxido de cinc). Los resultados de la comparación de la velocidad de decoloración del colorante se muestran en la Tabla 2.

25 Tabla 2

	Velocidad de decoloración del colorante ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{h}$ )
Ejemplo de producción 1	0,05
Ejemplo de producción 2	0,02
Ejemplo de producción 3	0,10
Ejemplo de producción 4	0,00
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	0,12
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	4,19
Óxido de titanio sin recubrimiento, (materia prima del Ejemplo de producción 1)	14,30
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 2)	22,88
Óxido de cinc sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 4)	8,86

30 Cualquier sustancia de ensayo de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención tenía una velocidad de decoloración del colorante de 0,1 ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{h}$ ) o inferior, poniendo de manifiesto que la descomposición del colorante se suprimió poco en comparación con el producto sin recubrimiento y producto convencional tratado en superficie.

Medición de la velocidad de descomposición del absorbente ultravioleta orgánico (Método Parsol):

35 El óxido de titanio recubierto de sílice obtenido en los ejemplos de producción 1 a 3, dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes a cada uno de los productos, dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), el óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en el Ejemplo de producción 4 y óxido de cinc sin recubrimiento se utilizaron como sustancias de ensayo y se midió la velocidad de descomposición del absorbente ultravioleta orgánica por el método de Parsol. Más específicamente, cada sustancia de ensayo se dispersó en una solución en polietilenglicol 300 de 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol 1789) (0,045% en masa como concentración de Parsol 1789) para formar una suspensión al 1% en peso respectivamente. A continuación, se cargaron 1,2 g de la suspensión en un recipiente de vidrio, se irradiaron rayos ultravioleta (1,65 mW/cm<sup>2</sup>) durante 10 horas, se tomó 1 g de muestra y a ésta se

añadieron sucesivamente, 2 ml de alcohol isopropílico, 2 ml de hexano y 3 ml de agua destilada. Se agitó la mezcla, se extrajo Parsol 1789 en la fase de hexano, y se midió la absorbancia (340 nm) de la fase de hexano a una longitud de paso de luz de 1 mm con un espectrofotómetro (UV-160, fabricado por SHIMADZU). Se calculó la diferencia ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{h}$ ) entre la velocidad de disminución de la absorbancia a 340 nm y la velocidad de disminución de la absorbancia en una prueba nula (sin adición de óxido de titanio u óxido de cinc). Los resultados en comparación de la velocidad de descomposición del absorbente orgánico de radiación ultravioleta (Parsol 1789) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Velocidad de descomposición ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{h}$ )
Ejemplo de producción 1	0,001
Ejemplo de producción 2	0,001
Ejemplo de producción 3	0,017
Ejemplo de producción 4	0,002
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	0,024
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	0,044
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 1)	0,120
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 2)	0,175
Óxido de cinc sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 4)	0,066

En cualquier sustancia de ensayo de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención, la velocidad de descomposición fue 0,02 ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{h}$ ) o inferior, poniendo de manifiesto que la propiedad de descomposición del absorbente ultravioleta fue extremadamente baja en comparación con el producto sin recubrimiento y el producto tratado en superficie convencional.

Medición de la cantidad de radical hidroxilo generado:

Se preparó una mezcla antioxidante (50% en masa de ácido L-ascórbico-2-fosfato de magnesio y 50% en masa de ácido L-ascórbico-2-fosfato de sodio). Se formó óxido de titanio recubierto con sílice del Ejemplo de producción 1 mezclado con la mezcla de antioxidante a una relación en masa de 1:1, óxido de titanio solo recubierto con sílice del Ejemplo de producción 1 y óxido de titanio solo sin recubrimiento se formó cada uno en una suspensión acuosa para tener la misma concentración de óxido de titanio (0,5% en masa) y medido en la cantidad de radical hidroxilo generada bajo irradiación de luz por el método de resonancia de spin electrónico utilizando DMPO como agente de captura de radicales. Como resultado, la cantidad de radical hidroxilo generada era la más baja cuando el óxido de titanio recubierto con sílice se mezclaba con antioxidante, la siguiente baja en el caso del óxido de titanio recubierto con sílice solo y la más alta en el caso del óxido de titanio sin recubrimiento.

Medición de Coeficiente de fricción cinética del polvo (método de la placa de vidrio):

El óxido de titanio recubierto con sílice obtenido en los ejemplos de producción 1 a 3, dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes a cada uno de los productos, dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en el Ejemplo de producción 4 y óxido de cinc sin recubrimiento se utilizaron como sustancias de ensayo y se midió el coeficiente de fricción cinética del polvo por el método de placa de vidrio. Más específicamente, cada sustancia de ensayo se dispersó en una placa de vidrio de 100 x 200 mm hasta una cantidad de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Esta placa de vidrio se colocó sobre la mesa de ensayo de un aparato de medición de propiedades de superficie (HEIDON) y se determinó el coeficiente de fricción cinética en condiciones tales que la carga fue de 22,2 g/cm<sup>2</sup>, la velocidad del movimiento fue de 200 mm/min y la distancia del movimiento fue de 20 mm. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la comparación del coeficiente de fricción cinética del polvo.

Tabla 4

	Coefficiente de fricción cinética del polvo
Ejemplo de producción 1	0,441
Ejemplo de producción 2	0,447
Ejemplo de producción 3	0,510
Ejemplo de producción 4	0,490
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	0,554
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	0,685
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 1)	0,584
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 2)	0,641
Óxido de cinc sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 4)	0,640

5 En cualquier sustancia de ensayo de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención, el coeficiente de fricción cinética es 0,550 o inferior, mientras que el valor excedía de 0,550 en el caso del producto sin recubrimiento y del producto convencional tratado en superficie.

Prueba del cambio en la viscosidad de la solución de polímero de carboxivinilo:

10 Con objeto de examinar la aptitud para la utilización del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice en la composición cosmética de la presente invención, óxido de óxido de titanio u óxido de cinc se dispersó en una solución acuosa de polímero de carboxivinilo y se midió la viscosidad de la suspensión obtenida. Más específicamente, se disolvió en agua destilada 0,133% en peso de CARBOPOL C940 producido por BFGoodrich como polímero de carboxivinilo, se ajustó el pH a 6,5 añadiendo 10% de hidróxido de potasio, 10% en peso de óxido de titanio o de óxido de cinc se cargó en la misma y se dispersó en agitación con un homogeneizador a 5.000 rpm durante 5 minutos. El óxido de óxido de titanio o el óxido de cinc ensayados fueron el óxido de titanio recubierto de sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 3, dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes a cada uno de los productos, dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. Y TTO-S1 y producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), el óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en el Ejemplo de producción 4 y óxido de cinc sin recubrimiento. La viscosidad de cada suspensión obtenida se midió a 25°C con un viscosímetro de tipo B con el paso del tiempo. Durante la medición, las sustancias de ensayo se almacenaron a 25°C en un lugar oscuro. Los resultados de cambio en la viscosidad de suspensión de óxido de titanio dispersado se muestran en la Tabla 5.

25

Tabla 5

	Viscosidad de la suspensión (cps)		
	Viscosidad inicial	Después de 100 horas	Después de 170 horas
Sin adición de óxido de titanio u óxido de cinc	19.800	19.300	18.500
Ejemplo de producción 1	28.300	22.000	20.000
Ejemplo de producción 2	26.500	24.300	19.500
Ejemplo de producción 3	18.500	14.250	13.500
Ejemplo de producción 4	18.500	12.000	10.800
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	20.000	3.500	≤500
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	8.500	1.600	≤500
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 1)	8.750	8.000	7.500

Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 2)	3.600	3.500	3.400
Óxido de cinc sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 4)	2.100	≤500	≤500

El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice para su utilización en la presente invención no tiene reactividad con el polímero de carboxivinilo y la alta viscosidad de la solución acuosa de polímero se mantuvo a lo largo del tiempo. Por otra parte, la viscosidad del producto sin recubrimiento disminuyó en gran medida desde la viscosidad inicial.

5 Con el fin de examinar el efecto de óxido de titanio sobre el deterioro por radiación ultravioleta de polímero de carboxivinilo, la suspensión de producto convencional tratado en superficie se irradió más con rayos ultravioleta (1,65 mW/cm<sup>2</sup>, 1 h) y se midió la viscosidad de la misma manera. Los resultados de cambio en la viscosidad de la suspensión dispersada de óxido de titanio debido a la irradiación de rayos ultravioleta se muestran en la Tabla 6.

10

Tabla 6

	Viscosidad de la suspensión (cps)	
	Viscosidad inicial	Después de irradiación de rayos ultravioleta
Sin adición de óxido de titanio u óxido de cinc	19.300	13.000
Ejemplo de producción 1	28.300	27.000
Ejemplo de producción 2	26.500	25.000
Ejemplo de producción 3	18.500	16.200
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	20.000	12.700
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	8.500	5.000
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 1)	8.750	5.000
Óxido de titanio sin recubrimiento (materia prima del Ejemplo de producción 2)	3.600	2.000

15 El óxido de titanio recubierto con sílice para su utilización en la presente invención tiene gran capacidad de protección contra los rayos ultravioleta y al mismo tiempo, el efecto fotocatalítico del mismo se suprime suficientemente, de modo que puede evitarse el deterioro por radiación ultravioleta de polímero de carboxivinilo y se puede mantener la alta viscosidad de la solución acuosa de polímero después de la irradiación de los rayos ultravioleta. Por otro lado, en el caso de óxido de titanio sin recubrimiento y del óxido de titanio convencional tratado en superficie, la actividad fotocatalítica no se suprime suficientemente y la estructura de gel del polímero de carboxivinilo se desnaturaliza, como resultado, la viscosidad se reduce en gran medida por la irradiación de los rayos ultravioleta.

20

Medición del ion metálico eluyente de óxido de titanio u óxido de cinc:

25 El polímero de carboxivinilo deteriora la estabilidad de la forma de preparación debido al efecto de ión metálico, porque el grado de hidratación del polímero se reduce por la reacción entre el ión metálico y un grupo carboxilo y por lo tanto, la viscosidad disminuye. En caso de utilizar óxido de titanio u óxido de cinc con un polímero de carboxivinilo en combinación, la viscosidad disminuye durante la elución de iones y la estabilidad de la forma de preparación se deteriora. Entre los iones metálicos, los iones polivalentes tales como calcio y magnesio tienen un gran efecto sobre la reducción de la viscosidad. En el caso del óxido de cinc, iones de cinc eluidos durante la disolución de óxido de cinc se sabe también que tienen un grave efecto sobre la reducción de la viscosidad.

30

35 Por consiguiente, para examinar la aptitud para la utilización del óxido de titanio recubierto con sílice o del óxido de cinc recubierto con sílice en la composición cosmética de la presente invención, se midieron los contenidos de iones de calcio y de iones de magnesio a medida que eluían los iones metálicos. Más específicamente, se añadió óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice a un eluyente (ácido tartárico 5 mM, ácido dipicolínico 1 mM) para tener una concentración apropiada y se dispersó a 25°C con ondas ultrasónicas de 24 kHz durante 10 minutos. La cantidad de iones de su sobrenadante se midió por cromatografía iónica.

La cromatografía iónica se realizó en condiciones tales que la columna era Shodex (marca registrada) IC Paquete YK-421 (producida por Showa Denko K.K.), la temperatura de la columna fue de 40°C, el eluyente era el mismo que el eluyente descrito anteriormente, el caudal de eluyente era 1 ml/min y se detectó la conductividad eléctrica. El óxido de titanio o el óxido de cinc ensayados fueron el óxido de titanio recubierto de sílice obtenido en los ejemplos de producción 1 a 3, dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) y el óxido de cinc recubierto con sílice obtenido en el Ejemplo de producción 4. Los resultados de la comparación en el ion metálico eluyente de óxido de titanio y óxido de cinc se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

	Ion metálico eluyente (ppm)	
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Ejemplo de producción 1	<5	<5
Ejemplo de producción 2	<5	<5
Ejemplo de producción 3	<5	<5
Ejemplo de producción 4	<5	<5
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (MT500SA)	72	83
Óxido de titanio convencional tratado en superficie (TTO-S1)	16	<5

El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice de la presente invención se redujo mucho en los iones calcio o iones magnesio de elución. Esto sugiere que el grado de hidratación del polímero carboxi no disminuye y la viscosidad se puede mantener. Por otro lado, el óxido de titanio convencional tratado en superficie contenía una gran cantidad de iones calcio o iones de magnesio de elución y por lo tanto, acompañando a la elución de iones, el grado de hidratación del polímero de carboxivinilo disminuyó dar lugar a la reducción de la viscosidad.

Además, para examinar la aptitud para la utilización del óxido de cinc recubierto con sílice en la composición cosmética de la presente invención, se midió la cantidad de ion cinc eluido. Más específicamente, el óxido de cinc recubierto con sílice y el óxido de cinc sin recubrimiento se dispersó cada uno en soluciones que tienen diferentes valores de pH a una concentración de 5% en masa. Después de agitar a 25°C durante 3 horas, la solución se sometió a precipitación centrífuga y la cantidad de iones de cinc en el sobrenadante se midió por ICP. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	Ion cinc eluido (ppm)		
	Agua Pura	Solución de NH <sub>3</sub> al 1%	Solución de ácido nítrico al 0,01%
	pH 6,4	pH 11,4	pH 2,5
Ejemplo de producción 4	<0,5	20	9,0
Óxido de cinc sin recubrimiento	8,0	480	91

#### Ejemplos 1 a 4: Loción lechosa O/W de protección solar

##### Formulación de loción lechosa O/W de protección solar

###### Fase acuosa

Agua purificada	70,8% en masa
Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto	7,0% en masa

con sílice	
1,3-butilenglicol	2,0% en masa
CARBOPOL C980	0,2% en masa
Trietanolamina	1,0% en masa
<u>Fase oleosa</u>	
p-metoxicinamato de octilo	3,0% en masa
Miristato de isopropilo	2,0% en masa
Oleto de oleilo	4,0% en masa
Vaselina	2,0% en masa
Alcohol estearílico	1,0% en masa
Ácido esteárico	2,0% en masa
Monoestearato de glicerilo	2,0% en masa
Acetato de vitamina E	óptimo
Antiséptico	óptimo
Perfume	óptimo

Procedimiento de producción:

5 La parte de la fase oleosa y la parte de la fase acuosa se disolvió cada una con calor a 70°C. Para dispersar a fondo óxido de titanio u óxido de cinc en la parte de la fase acuosa, se añadió óxido de titanio u óxido de cinc después de la disolución de los ingredientes mezclados en la fase acuosa y uniformemente dispersadas por un homogeneizador y la dispersión se mantuvo a 70°C. La fase oleosa se añadió a la fase acuosa y la mezcla se emulsionó utilizando un homogeneizador. Después de la emulsificación, la emulsión se enfrió a 35°C en agitación para obtener una loción lechosa de protección solar que tiene la siguiente formulación. El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice utilizado fue de cuatro tipos de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 4. En las lociones lechosas de protección solar obtenidas anteriormente se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, no se observó la formación de crema en 7 días y se mantuvo la etapa de emulsión estable. Las propiedades en la utilización fueron buenas.

15

**Ejemplos 5 a 8: Crema O/W de protección solar**

Formulación de crema O/W de protección solar	
<u>Fase acuosa</u>	
Agua purificada	54,8% en masa
Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice	5,0% en masa
1,3-butilenglicol	7,0% en masa
CARBOPOL C980	0,2% en masa
Trietanolamina	1,0% en masa
<u>Fase oleosa</u>	
p-metoxicinamato de octilo	5,0% en masa
4-terc-butyl-4'-metoxibenzoilmetano	1,0% en masa
Escualeno	11,0% en masa
Vaselina	5,0% en masa
Alcohol estearílico	3,0% en masa
El ácido esteárico	3,0% en masa
Gliceril monoestearato	3,0% en masa
Etil poliacrilato	1,0% en masa
Antioxidante	óptimo
Antiséptico	óptimo
Perfume	óptimo

Procedimiento de producción:

5 La parte de la fase oleosa y la parte de la fase acuosa se disolvió cada una con calor a 70°C. Para dispersar a fondo el óxido de titanio o el óxido de cinc en la parte de la fase acuosa, se añadió óxido de titanio u óxido de cinc después de la disolución de los ingredientes mezclados en la fase acuosa y uniformemente dispersados en un homogeneizador y la dispersión se mantuvo a 70°C. La fase oleosa se añadió a la fase acuosa y la mezcla se emulsionó utilizando un homogeneizador. Después de la emulsificación, la emulsión se enfrió a 35°C en agitación para obtener una loción lechosa de protección solar que tiene la siguiente formulación. El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice utilizado fue de cuatro tipos de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 4. En la crema de protección solar obtenida anteriormente se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, no se observó la formación de crema en 7 días y se mantuvo la etapa de emulsión estable. Las propiedades en la utilización fueron buenas.

15 **Ejemplos 9 a 12: Loción cutánea**

Formulación de Loción Piel	
Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice	3,0% en masa
Alcohol etílico	10,0% en masa
Sorbitol	4,0% en masa
Dipropilenglicol	6,0% en masa
Polietilenglicol 1500	5,0% en masa
Éter de polioxietileno (20) alcohol oleílico	0,5% en masa
CARBOPOL C980	0,2% en masa
Derivado de la vitamina C	3,0% en masa
Agua purificada	42,8% en masa
Tampón	óptimo
Antiséptico	óptimo
Perfume	óptimo

Proceso de producción:

20 Se mezcló CARBOPOL con una parte de agua purificada y se agitó para preparar una solución viscosa. Para el resto de agua purificada, se añadieron un retenedor de humedad, una solución tampón y similares y se disolvieron a temperatura ambiente y después de eso, se añadieron óxido de titanio u óxido de cinc y se dispersaron en un homogeneizador. A esta solución, se le añadió la solución viscosa preparada anteriormente y se obtuvo una solución acuosa uniforme en un homogeneizador. Un antiséptico, un tensioactivo y un perfume se añadieron a etanol para preparar una solución alcohólica y esta solución se añadió a la solución acuosa preparada anteriormente y se mezcló para llevar a cabo la disolución. El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice utilizados fueron cuatro tipos de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 4. En las lociones cutáneas obtenidas anteriormente se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, no se observó reducción de la viscosidad en 7 días y las propiedades en la utilización fueron buenas.

**Ejemplos 13 a 16: Esencia de blanqueamiento**

Formulación de Esencia de blanqueamiento	
Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice	3,0% en masa
Alcohol etílico	10,0% en masa
Dipropilenglicol	5,0% en masa
Polietilenglicol 400	5,0% en masa
Monoestearato de polioxietileno sorbitán	0,5% en masa
Monoleato de sorbitán	0,5% en masa
CARBOPOL C980	0,2% en masa
Hidróxido de potasio	0,15% en masa
Extracto de placenta	0,2% en masa
Alcohol oleílico	0,5% en masa
Acetato de vitamina E	0,2% en masa

Agua purificada	73,85% en masa
Antiséptico	óptimo
Perfume	óptimo

Procedimiento de producción:

Se mezcló CARBOPOL con una parte de agua purificada y se agitó para preparar una solución viscosa. Al resto de agua purificada, se añadieron un retenedor de humedad y similares y se disolvieron a temperatura ambiente y después, se añadieron óxido de titanio u óxido de cinc y se dispersaron en un homogeneizador. A esta solución, se le añadió la solución viscosa preparada anteriormente y se obtuvo una solución acuosa uniforme en un homogeneizador. Un tensioactivo, un emoliente, un acetato de vitamina E, un perfume y un antiséptico se añadieron sucesivamente a etanol y la solución resultante se añadió a la solución acuosa preparada anteriormente y formada en una microemulsión. Por último, se disolvió hidróxido de potasio en una parte de agua purificada y esta solución se añadió y se agitó. El óxido de titanio recubierto con sílice o el óxido de cinc recubierto con sílice utilizados fueron de cuatro tipos de óxido de titanio recubierto con sílice o de óxido de cinc recubierto con sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 4. En las esencias de blanqueamiento obtenidas anteriormente se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, no se observó reducción de viscosidad en 7 días y las propiedades en la utilización fueron buenas.

**Ejemplos 17 a 20: Gelatina hidratante**

Formulación de gelatina hidratante	
Óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice	3,0% en masa
Dipropilenglicol	7,0% en masa
Polietilenglicol 1500	8,0% en masa
Éter de polioxietileno (15) y alcohol oleílico	1,0% en masa
CARBOPOL C980	0,2% en masa
Metilcelulosa	0,2% en masa
Hidróxido de potasio	0,1% en masa
Agua purificada	80,5% en masa
Antiséptico	óptimo
Perfume	óptimo
Agente quelante	óptimo

Procedimiento de producción:

Se disolvió uniformemente CARBOPOL en una parte de agua purificada y a esto, se añadieron polietilenglicol y un agente quelante. Además, se añadió óxido de titanio u óxido de cinc y se dispersó en un homogeneizador. Se añadió un agente tensioactivo a dipropilenglicol y se disolvió con calentamiento a 50 a 55°C y a esto, se añadieron un antiséptico y un perfume. Esta solución se añadió a la fase acuosa previamente preparada y se agitó. El óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice utilizados fueron cuatro tipos de óxido de titanio recubierto con sílice u óxido de cinc recubierto con sílice obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 4. En las gelatinas hidratantes obtenidas anteriormente se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, no se observó reducción de la viscosidad en 7 días y las propiedades en la utilización fueron buenas.

**Ejemplos comparativos 1 a 4:**

Se prepararon lociones lechosas O/W de protección solar utilizando dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento y dos tipos de óxido de titanio convencional tratado en superficie correspondientes (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) en lugar del óxido de titanio recubierto con sílice en las formulaciones de los ejemplos 1 a 4. En las lociones lechosas O/W de protección solar preparadas de este modo de los ejemplos comparativos 1 a 4 se evaluó la estabilidad durante el almacenamiento de forma de preparación (a 25°C), como resultado, se produjo formación de crema en 7 días en todos los productos y las propiedades en la utilización fueron malas.

**Ejemplos comparativos 5 a 8:**

Se prepararon cremas O/W de protección solar utilizando dos tipos de óxido de titanio correspondientes sin recubrimiento y dos tipos de óxido de titanio tratado en superficie convencionales (MT500SA producido por Teica

5 Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) en lugar del óxido de titanio recubierto con sílice en las formulaciones de los ejemplos 5 a 8. En las cremas O/W de protección solar preparadas de este modo de los ejemplos comparativos 5 a 8 se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, la formación de crema se produjo en 7 días en cualquier producto y las propiedades en la utilización fueron malas.

**Ejemplos comparativos 9 a 12:**

10 Se prepararon lociones cutáneas utilizando dos tipos de óxido de titanio correspondientes sin recubrimiento y dos tipos de óxido de titanio tratado en superficie convencional (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) en lugar del óxido de titanio recubierto con sílice en las formulaciones de los ejemplos 9 a 12. En las lociones cutáneas preparadas de este modo de los ejemplos comparativos 9 a 12 se evaluó la estabilidad de la forma de preparación durante el almacenamiento (a 25°C), como resultado, la viscosidad se redujo después de 7 días en todos los productos y las propiedades en la utilización fueron malas.

15 **Ejemplos comparativos 13 a 16:**

20 Se prepararon esencias de blanqueamiento utilizando dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes y dos tipos de óxido de titanio tratado en superficie convencionales (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) en lugar del óxido de titanio recubierto con sílice en las formulaciones de los ejemplos 13 a 16. En las esencias de blanqueamiento preparadas de este modo de los ejemplos Comparativos 13 a 16 se evaluó la estabilidad durante el almacenamiento de forma de preparación (a 25°C), como resultado, la viscosidad se redujo después de 7 días en cualquier producto y las propiedades en la utilización fueron malas.

25 **Ejemplos comparativos 17 a 20:**

30 Se prepararon gelatinas hidratantes utilizando dos tipos de óxido de titanio sin recubrimiento correspondientes y dos tipos de óxido de titanio tratado en superficie convencional (MT500SA producido por Teica Corp. y TTO-S1 producido por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) en lugar del óxido de titanio recubierto con sílice en las formulaciones de los ejemplos 17 a 20. En las gelatinas hidratantes preparadas de este modo de los ejemplos Comparativos 17 a 20 se evaluó la estabilidad durante el almacenamiento de la forma de preparación (a 25°C), como resultado, la viscosidad se redujo después de 7 días en todos los productos y las propiedades en la utilización fueron malas.

35 **Aplicabilidad industrial**

40 La composición cosmética de la presente invención, que comprende óxido de titanio recubierto tanto con sílice como con alúmina u óxido de cinc recubierto tanto con sílice como con alúmina, y un polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral, puede mantener la estabilidad de la emulsión por el engrosamiento del polímero de carboxivinilo durante un largo periodo y puede utilizarse amplia y adecuadamente para materiales cosméticos o similares de protección contra los rayos ultravioleta con estabilidad de la forma de preparación.

## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende un óxido de titanio recubierto de sílice u óxido de cinc recubierto de sílice, que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende recubrir óxido de titanio u óxido de cinc con una composición formadora de película de sílice que contiene (1) un ácido silícico que no presenta un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor que puede producir el ácido silícico, (2) agua, (3) un álcali y (4) un disolvente orgánico, y que presenta una proporción de agua/disolvente orgánico (volumen) de 0,1 a 10 y una concentración de ácido silícico de 0,0001 a 5 mol/litro para depositar selectivamente sílice sobre la superficie de óxido de titanio o de óxido de cinc y un polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral,
- 5  
10 en la que la composición cosmética comprende óxido de titanio recubierto de sílice u óxido de cinc recubierto de sílice con una película densa de sílice que presenta un espesor de película de 0,1 a 100 nm y un índice de refracción de 1,435 o superior.
- 15 2. Composición cosmética según la reivindicación 1, en la que el polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral es por lo menos un polímero seleccionado de entre un grupo que consiste en polímero de carboxivinilo, carboximetilcelulosa, carboximetilalmidón, poli(acrilato de sodio), alginato de propilenglicol y sal de ácido algínico.
- 20 3. Composición cosmética según la reivindicación 2, en la que el polímero espesante que presenta un grupo carboxilo en la cadena lateral es el polímero de carboxivinilo.
4. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que cuando el óxido de titanio recubierto de sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice es dispersado por 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 50% o más de la viscosidad inicial.
- 25 5. Composición cosmética según la reivindicación 4, en la que cuando el óxido de titanio recubierto de sílice es dispersado por 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 70% o más de la viscosidad inicial.
- 30 6. Composición cosmética según la reivindicación 4, en la que cuando el óxido de cinc recubierto de sílice es dispersado por 10% en masa en una solución acuosa que contiene 0,133% en masa de un polímero de carboxivinilo, la viscosidad después de que trascurren 100 horas es 60% o más de la viscosidad inicial.
- 35 7. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la actividad fotocatalítica del óxido de titanio recubierto de sílice o del óxido de cinc recubierto de sílice determinada por el método de autoxidación en tetralina es 60 Pa/min o inferior.
- 40 8. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el óxido de titanio recubierto de sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice presenta un tamaño de partícula principal de 5 a 200 nm.
9. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación I de la intensidad de pico de absorción en  $1.150$  a  $1.250 \text{ cm}^{-1}$  a la intensidad de pico de absorción en  $1.000$  a  $1.100 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de infrarrojos ( $I = I_1 / I_2$ , en la que  $I_1$  es la intensidad de pico de absorción en  $1.150$  a  $1.250 \text{ cm}^{-1}$  e  $I_2$  es la intensidad de pico de absorción en  $1.000$  a  $1.100 \text{ cm}^{-1}$ ) de la película de sílice es 0,2 o superior.
- 45 10. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la velocidad de decoloración del colorante ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{h}$ ) del óxido de titanio recubierto de sílice o del óxido de cinc recubierto de sílice medida por el método Sunset Yellow es 0,1 o inferior.
- 50 11. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la velocidad de descomposición del absorbente orgánico de ultravioleta ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{h}$ ) del óxido de titanio recubierto de sílice o del óxido de cinc recubierto de sílice medida por el método de Parsol es 0,01 o inferior.
- 55 12. Composición cosmética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el óxido de titanio recubierto de sílice o el óxido de cinc recubierto de sílice se mezcla en una cantidad de 0,1 a 50% en masa sobre la base de toda la cantidad de composición cosmética.
- 60 13. Óxido de titanio recubierto de sílice u óxido de cinc recubierto de sílice recubierto con una película densa de sílice que presenta un espesor de película de 0,1 a 100 nm y un índice de refracción de 1,435 o superior utilizado para la composición cosmética descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que puede obtenerse recubriendo óxido de titanio u óxido de cinc con una composición formadora de película de sílice que contiene (1) un ácido silícico que no presenta ni un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor que puede producir el ácido silícico, (2) agua, (3) un álcali y (4) un disolvente orgánico y que presenta una relación agua/disolvente orgánico (volumen) de 0,1 a 10 y una concentración de ácido silícico de 0,0001 a 5 moles/litro para depositar selectivamente sílice sobre la superficie de óxido de titanio o de óxido de cinc.
- 65

FIG. 1

