



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 043**

51 Int. Cl.:  
**A61K 8/29** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02781391 .4**

96 Fecha de presentación : **13.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1443894**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54 Título: **Composición de óxido metálico.**

30 Prioridad: **14.11.2001 GB 0127325**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2011**

73 Titular/es: **CRODA INTERNATIONAL plc.**  
**Cowick Hall**  
**Snaith, Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es: **Kessell, Lorna, Margaret**

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

ES 2 360 043 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).

**DESCRIPCION**

Composición de óxido metálico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende partículas hidrófobas de óxido metálico y un surfactante no iónico, estando dicha composición en forma de una dispersión acuosa, y se refiere en particular al uso de la misma en un producto de protección solar.

Antecedentes

10 Los óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro han sido empleados como atenuadores de la luz ultravioleta en aplicaciones tales como protectores solares, películas de material plástico y resinas. Debido al mayor conocimiento de la relación existente entre la luz ultravioleta y el cáncer de piel, ha existido una necesidad cada vez mayor de disponer de protección frente a la luz ultravioleta en el cuidado diario de la piel y en productos cosméticos. Desafortunadamente, los productos de óxidos metálicos existentes, comercialmente disponibles, tal como dióxido de titanio, no son suficientemente transparentes y pueden tener un efecto de blanqueo inaceptable cuando se emplean sobre la piel. Existe la necesidad de un óxido metálico en una forma que exhiba una  
15 transparencia mejorada, un menor blanqueo y que aporte una protección frente a la luz ultravioleta de amplio espectro. Existen problemas particulares involucrados en la consecución de las referidas propiedades en medios acuosos.

Revisión del estado de la técnica

20 La GB-2226018-A está dirigida a una dispersión acuosa de dióxido de titanio acicular en partículas que contiene un agente dispersante acrílico.

La JP-07-247119 describe una dispersión acuosa de dióxido de titanio hidrófobo que contiene un surfactante no iónico. El tamaño medio de las partículas primarias del dióxido de titanio es de 10-100 nm.

Resumen de la invención

25 La entidad solicitante ha descubierto ahora de manera sorprendente una composición mejorada de óxido de titanio que soluciona o reduce significativamente al menos uno de los problemas antes mencionados.

30 La presente invención proporciona una dispersión acuosa que comprende al menos un surfactante no iónico que tiene un valor HLB del orden de 7 a 20 y partículas hidrófobas de dióxido de titanio en donde la longitud media de las partículas primarias es del orden de 50 a 90 nm, el ancho medio de las partículas primarias es del orden de 5 a 20 nm y el diámetro medio en volumen de las partículas secundarias es menor de 45 nm y en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) menor de 1,5 l/g/cm.

Un producto de protección solar formado a partir de esta dispersión acuosa como se ha definido anteriormente.

35 El uso de una dispersión acuosa que comprende al menos un surfactante no iónico que tiene un valor HLB del orden de 7 a 20 y partículas hidrófobas de dióxido de titanio en donde la longitud media de las partículas primarias es del orden de 50 a 90 nm, el ancho medio de las partículas primarias es del orden de 5 a 20 nm y el diámetro medio en volumen de las partículas secundarias es menor de 45 nm y en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) menor de 1,5 l/g/cm, en la producción de un protector solar que presenta un menor blanqueo.

Preferentemente, el óxido metálico empleado en la presente invención comprende un óxido de titanio.

40 Las partículas preferidas de dióxido de titanio comprenden la forma cristalina de anatasa y/o rutilo. El dióxido de titanio en las partículas comprende preferentemente una porción principal de rutilo, más preferentemente mayor de 60% en peso, en particular mayor de 70% y especialmente mayor de 80% en peso de rutilo. El dióxido de titanio en las partículas comprende preferentemente del orden de 0,01 a 5%, más preferentemente de 0,1 a 2% y en particular de 0,2 a 0,5% en peso de anatasa. Además, el dióxido de titanio en las partículas comprende preferentemente  
45 menos de 40%, más preferentemente menos de 30% y en particular menos de 25% en peso de dióxido de titanio amorfo. Las partículas básicas se pueden preparar por procedimientos convencionales, tal como utilizando el procedimiento del cloruro o el procedimiento del sulfato, o bien por hidrólisis de un compuesto de titanio adecuado tal como oxidiclорuro de titanio o un titanato orgánico o inorgánico, o bien por oxidación de un compuesto de titanio oxidable, por ejemplo en estado vapor. Las partículas de dióxido de titanio se preparan preferentemente por

hidrólisis de un compuesto de titanio, en particular de oxidiclورو de titanio.

Las partículas de óxido metálico empleadas en la presente invención son hidrófobas. La hidrofobicidad del óxido metálico se puede determinar prensando un disco de óxido metálico en polvo y midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua colocada sobre el mismo, por medio de técnicas convencionales ya conocidas en este campo. El ángulo de contacto de un óxido metálico hidrófobo es con preferencia mayor de 50°.

Las partículas de óxido metálico están preferentemente revestidas con el fin de hacerlas hidrófobas. Materiales de revestimiento adecuados son repeledores del agua, preferentemente orgánicos, que incluyen ácidos grasos, con preferencia ácidos grasos que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, tales como ácido láurico, ácido esteárico y ácido isoesteárico, y sales de los anteriores ácidos grasos tales como sales de sodio y sales de aluminio, alcoholes grasos, tal como alcohol estearílico, y siliconas, tales como polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxanos sustituidos, y siliconas reactivas tal como metilhidrosiloxano y polímeros y copolímeros del mismo. En particular se prefieren el ácido esteárico y/o una sal del mismo. El revestimiento orgánico se puede aplicar empleando cualquier procedimiento convencional. Habitualmente, las partículas de óxido metálico se dispersan en agua y se calientan a una temperatura del orden de 50° C a 80° C. Se deposita entonces un ácido graso, por ejemplo, sobre las partículas de óxido metálico añadiendo una sal del ácido graso (por ejemplo, estearato sódico) a la dispersión, seguido por un ácido. Alternativamente, las partículas de óxido metálico se pueden mezclar con una solución del material repeledor del agua en un disolvente orgánico, seguido por evaporación del disolvente. En una modalidad alternativa de la invención, el material repeledor del agua se puede añadir directamente a la composición de acuerdo con la presente invención, durante la preparación de la misma, de manera que el revestimiento hidrófobo se forme in situ. En general, las partículas se tratan con hasta 25%, más preferentemente del orden de 3% a 20%, en particular de 6% a 17% y especialmente de 10% a 15% en peso de material orgánico, preferentemente ácido graso, calculado con respecto a las partículas de núcleo de óxido metálico.

Las partículas de óxido metálico pueden tener también un revestimiento inorgánico. Por ejemplo, las partículas de óxido metálico, tal como dióxido de titanio, se pueden revestir con óxidos de otros elementos tales como óxidos de aluminio, zirconio o silicio, o mezclas de los mismos, tal como alúmina y sílice, como se describe en GB-2205088-A, cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia. La cantidad preferida de revestimiento inorgánico es del orden de 2% a 25%, más preferentemente de 4% a 20%, en particular de 6% a 15% y especialmente de 8% a 12% en peso, calculado con respecto al peso de las partículas de núcleo de óxido metálico. El revestimiento inorgánico se puede aplicar empleando técnicas ya conocidas. Un procedimiento habitual comprende formar una dispersión acuosa de partículas de óxido metálico en presencia de una sal soluble del elemento inorgánico cuyo óxido formará el revestimiento. Esta dispersión es normalmente ácida o básica, dependiendo de la naturaleza de la sal elegida, y la precipitación del óxido inorgánico se consigue ajustando el pH de la dispersión por adición de ácido o álcali, según resulte más adecuado.

En una modalidad preferida de la invención, las partículas de óxido metálico se revisten tanto con un revestimiento inorgánico como con un revestimiento orgánico, bien secuencialmente o bien como una mezcla. Es preferible que el revestimiento inorgánico, preferentemente alúmina, se aplique en primer lugar seguido por el revestimiento orgánico, preferentemente ácido graso y/o sal del mismo. De este modo, las partículas preferidas de óxido metálico para utilizarse en la presente invención comprenden (i) del orden de 60% a 98%, más preferentemente 65% a 95%, en particular 70% a 80% y especialmente 72% a 78% en peso de óxido metálico, con preferencia dióxido de titanio, con respecto al peso total de las partículas, (ii) del orden de 0,5% a 15%, más preferentemente 2% a 12%, en particular 5% a 10% y especialmente 6% a 9% en peso de revestimiento inorgánico, con preferencia alúmina, con respecto al peso total de las partículas y (iii) del orden de 1% a 21%, más preferentemente 4% a 18%, en particular 7% a 15% y especialmente 9% a 12% en peso de revestimiento orgánico, con preferencia ácido graso y/o sal del mismo, con respecto al peso total de las partículas. Dichas partículas de óxido metálico proporcionan una combinación sorprendente de características mejoradas de fotoestabilidad y dispersabilidad.

Las partículas de óxido metálico individuales o primarias son preferentemente de forma acicular y tienen un eje largo (dimensión o longitud máxima) y un eje corto (dimensión o anchura mínima). El tercer eje de las partículas (o profundidad) es con preferencia aproximadamente de las mismas dimensiones que la anchura. El tamaño de las partículas primarias se puede medir adecuadamente empleando microscopía electrónica. El tamaño de una partícula se puede determinar midiendo la longitud y la anchura de una partícula de carga seleccionada a partir de una imagen fotográfica obtenida empleando un microscopio de transmisión de electrones. Los valores medios se pueden determinar a partir de las mediciones de al menos 300 partículas, como aquí se describe.

La longitud media en número de las partículas primarias de óxido metálico es del orden de 50 a 90 nm, con preferencia de 55 a 77 nm, más preferentemente de 55 a 73 nm, en particular de 60 a 70 nm y especialmente de 60 a 65 nm. El ancho medio en número de las partículas es del orden de 5 a 20 nm, con preferencia de 8 a 19 nm, más preferentemente de 10 a 18 nm, en particular de 12 a 17 nm y especialmente de 14 a 16 nm.

La granulometría o distribución de tamaños de las partículas primarias de óxido metálico puede también tener un efecto importante sobre las propiedades finales de, por ejemplo, un producto de protección solar que comprende el

5 óxido metálico. En una modalidad preferida de la invención adecuadamente al menos el 40%, con preferencia al menos el 50%, más preferentemente al menos el 60%, en particular al menos el 70% y especialmente al menos el 80% en número de las partículas tienen una longitud dentro de los anteriores intervalos preferidos dados para la longitud media. Además, adecuadamente al menos el 40%, con preferencia al menos el 50%, más preferentemente al menos el 60%, en particular al menos el 70% y especialmente al menos el 80% en número de las partículas tienen un ancho dentro de los anteriores intervalos preferidos dados para el ancho medio.

Las partículas primarias de óxido metálico tienen adecuadamente una relación de aspecto media  $d_1:d_2$  (en donde  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, son la longitud y ancho de la partícula) del orden de 2,0 a 8,0:1, con preferencia de 3,0 a 6,5:1, más preferentemente de 4,0 a 6,0:1, en particular de 4,5 a 5,5:1 y especialmente de 4,5 a 5,0:1.

10 Las partículas primarias de óxido metálico tienen adecuadamente un diámetro medio en volumen de las partículas (diámetro esférico equivalente que corresponde al 50% del volumen de todas las partículas, leído sobre la curva de distribución acumulativa que relaciona el % en volumen al diámetro de las partículas - referido frecuentemente como el valor "D(v,0,5)"), medido como aquí se describe, del orden de 20 a 35 nm, con preferencia de 23 a 33 nm, más preferentemente de 25 a 31 nm, en particular de 25 a 28 nm y especialmente de 25 a 26 nm.

15 En una modalidad de la invención, las partículas primarias de óxido metálico se agregan para formar racimos o aglomerados de partículas secundarias que comprenden una pluralidad de partículas primarias de óxido metálico. El proceso de agregación de las partículas primarias de óxido metálico puede tener lugar durante la síntesis real del óxido metálico y/o durante la posterior elaboración. El número medio de partículas primarias de óxido metálico presentes en las partículas secundarias de acuerdo con la presente invención es adecuadamente del orden de 1 a 20, con preferencia de 1,05 a 8, más preferentemente de 1,1 a 5, en particular de 1,3 a 3 y especialmente de 1,4 a 2,0. De este modo, estadísticamente al menos algunas de las partículas secundarias pueden contener solo una partícula primaria, es decir, algunas partículas primarias son también partículas secundarias. El término partículas "secundarias" se emplea parcialmente como una etiqueta para referirse a los resultados de tamaño de partícula obtenidos empleando una técnica particular, como aquí se describe.

25 En óxido metálico en partículas empleado en la presente invención tiene un diámetro medio en volumen de partículas (diámetro esférico equivalente que corresponde al 50% del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulativa que relaciona el porcentaje en volumen con el diámetro de las partículas - referido frecuentemente como el valor "D(v, 0,5)") de las partículas secundarias, medido como aquí se describe, menor de 45 nm, adecuadamente menor de 40 nm, con preferencia menor de 36 nm, más preferentemente del orden de 22 a 30 nm, en particular de 24 a 30 nm y especialmente de 24 a 27 nm.

35 La granulometría de las partículas secundarias de óxido metálico puede también ser un parámetro importante a la hora de obtener, por ejemplo, un producto de protección solar que presente las propiedades requeridas. Las partículas de óxido metálico adecuadamente no tienen más de 16% en volumen de partículas con un diámetro en volumen menor de 16 nm, preferentemente menor de 20 nm, más preferentemente menor de 22 nm, en particular menor de 24 nm y especialmente menor de 25 nm. Además, las partículas de óxido metálico adecuadamente no tienen más de 84% en volumen de partículas con un diámetro en volumen menor de 50 nm, con preferencia menor de 40 nm, más preferentemente menor de 35 nm, en particular menor de 30 nm y especialmente menor de 28 nm.

40 Es preferible que ninguna de las partículas secundarias de óxido metálico tengan un tamaño real de partícula que exceda de 150 nm. Las partículas que exceden de dicho tamaño pueden ser separadas mediante procesos de molienda conocidos en la técnica. Sin embargo, las operaciones de molienda no siempre tienen un éxito total a la hora de eliminar todas las partículas mayores de un tamaño elegido. En la práctica, por lo tanto, el tamaño del 95%, preferentemente 99% en volumen de las partículas no deberá exceder de 150 nm.

45 El tamaño de partícula de las partículas secundarias de óxido metálico aquí descritas se puede medir mediante un microscopio electrónico, un contador Coulter, un análisis de sedimentación y mediante foto-dispersión estática o dinámica. Se prefieren las técnicas basadas en análisis de sedimentación. El tamaño medio de partícula puede ser determinado trazando una curva de distribución acumulativa que representa el porcentaje de volumen de las partículas por debajo de los tamaños de partícula elegidos y midiendo el 50º percentil. El diámetro medio en volumen de las partículas secundarias de óxido metálico se mide adecuadamente empleando un clasificador de partículas Brookhaven, como aquí se describe.

50 En una modalidad particularmente preferida de la invención, las partículas de óxido metálico tienen un área superficial específica BET, medida como aquí se describe, mayor de 40, más preferentemente en el intervalo de 50 a 100, en particular 60 a 90 y especialmente 65 a 75 m<sup>2</sup>/g.

55 Las partículas de óxido metálico empleadas en la presente invención exhiben una transferencia mejorada presentando adecuadamente un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ), medido como aquí se describe, menor de 1,5, con preferencia menor de 1,2, más preferentemente del orden de 0,1 a 1,0, en particular de 0,2 a 0,9 y

especialmente de 0,3 a 0,7 l/g/cm. Además, las partículas de óxido metálico adecuadamente tienen un coeficiente de extinción a 450 nm ( $E_{450}$ ), medido como aquí se describe, menor de 3,0, con preferencia del orden de 0,1 a 2,0, más preferentemente de 0,3 a 1,7, en particular de 0,5 a 1,5 y especialmente de 0,7 a 1,0 l/g/cm.

5 Las partículas de óxido metálico exhiben una absorción efectiva de UV, presentando adecuadamente un coeficiente de extinción a 360 nm ( $E_{360}$ ), medido como aquí se describe, mayor de 3, con preferencia mayor de 4, más preferentemente del orden de 5 a 10, en particular de 5,5 a 8 y especialmente de 6 a 7,5 l/g/cm. Las partículas de óxido metálico también tienen adecuadamente un coeficiente de extinción a 308 nm ( $E_{308}$ ), medido como aquí se describe, mayor de 30, con preferencia del orden de 35 a 65, más preferentemente de 40 a 60, en particular de 45 a 55 y especialmente de 46 a 50 l/g/cm.

10 Las partículas de óxido metálico adecuadamente tienen un coeficiente de extinción máximo  $E(\max)$ , medido como aquí se describe, mayor de 45, con preferencia del orden de 50 a 80, más preferentemente de 55 a 65, en particular de 60 a 70 y especialmente de 65 a 70 l/g/cm. Las partículas de óxido metálico adecuadamente tienen un valor  $\lambda(\max)$ , medido como aquí se describe, del orden de 260 a 290, con preferencia de 265 a 285, más preferentemente de 268 a 282, en particular de 270 a 280 y especialmente de 275 a 280 nm.

15 Las partículas de óxido metálico exhiben adecuadamente una blancura reducida, teniendo preferentemente un cambio de blancura  $\Delta L$  de una composición, preferentemente un producto de protección solar, que contiene las partículas, medida como aquí se describe, menor de 3, más preferentemente del orden de 0,5 a 2,5 y en particular de 1,0 a 2,0. Además, una composición, preferentemente un producto de protección solar, que contiene las partículas, tiene preferentemente un índice de blancura medido como aquí se describe, menor de 100%, más preferentemente del orden de 10% a 8%, en particular de 20% a 60% y especialmente de 30% a 50%.

20 Las partículas de óxido metálico tienen adecuadamente un menor foto-engrisamiento, teniendo preferentemente un índice de foto-engrisamiento, medido como aquí se describe, menor de 15, más preferentemente del orden de 1 a 10, en particular de 2 a 7 y especialmente de 3 a 5.

25 Una composición, preferentemente un producto de protección solar, que contiene las partículas de óxido metálico aquí definidas, tiene adecuadamente un Factor de Protección Solar (SPF), medido como aquí se describe, mayor de 10, con preferencia mayor de 15, más preferentemente mayor de 20, en particular mayor de 25 y especialmente mayor de 30 y hasta 40.

30 En una modalidad preferida, el surfactante no iónico usado en la presente invención tiene un valor HLB (Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo) mayor de 3, adecuadamente del orden de 5 a 20, con preferencia de 7 a 18, más preferentemente de 9 a 16, en particular de 11 a 14 y especialmente de 12 a 13, el peso molecular (medio en número) del surfactante no iónico es adecuadamente del orden de 150 a 2.000, con preferencia de 200 a 1.500, más preferentemente de 250 a 800, en particular de 300 a 600 y especialmente de 350 a 450.

35 Materiales adecuados incluyen alcoxilatos surfactantes, así como surfactantes que pueden derivarse de materiales naturales tales como ésteres de ácidos grasos, éteres, hemi-acetatos o acetales de compuestos polihidroxílicos o una amida de ácido graso que está N-sustituida con el residuo de un compuesto polihidroxílico.

40 El término alcoxilato surfactante se emplea para referirse a compuestos en donde un hidrófobo, normalmente un grupo hidrocarbilo, está conectado a través del residuo de un grupo de enlace que tiene normalmente un átomo de hidrógeno reactivo a una cadena oligomérica o polimérica de residuos de óxido de alquileo. El grupo hidrocarbilo es generalmente una cadena, opcionalmente ramificada, con preferencia una cadena alquilo, que comprende adecuadamente del orden de 5 a 14, con preferencia de 6 a 36, más preferentemente de 7 a 20, en particular de 8 a 15 y especialmente de 9 a 11 átomos de carbono. El grupo de enlace puede ser un átomo de oxígeno (residuo de grupo hidroxilo); o un grupo carboxilo (residuo de ácido o éster graso); un grupo amino (residuo de grupo amino); o un grupo carboxiamido (residuo de amida carboxílica). Los residuos de óxido de alquileo son generalmente 45 residuos de óxido de etileno ( $C_2H_4O$ ) u óxido de propileno ( $C_3H_6O$ ) o combinaciones de residuos de óxido de etileno y óxido de propileno. Cuando se emplean combinaciones, la proporción de residuos de óxido de etileno es con preferencia de al menos 50 moles% aproximadamente y más preferentemente de al menos 75 moles%, estando constituido el resto por residuos de óxido de propileno. En una modalidad particularmente preferida de la invención, prácticamente todos los residuos son residuos de óxido de etileno. El número de residuos de óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno, en la molécula surfactante es adecuadamente menor de 100, con preferencia del 50 orden de 2 a 50, más preferentemente de 3 a 25, en particular de 4 a 15 y especialmente de 5 a 8.

55 Ejemplos de alcoxilatos surfactantes adecuados incluyen alcoxilatos de alcoholes de fórmula (Ia):  $R^1-O-(AO)_n-H$ ; un alcoxilato de ácido graso de fórmula (Ib):  $R^1-COO-(AO)_n-R^2$  (más coproductos); un alcoxilato de amina grasa de fórmula (Ic):  $R^1-NR^3-(AO)_n-H$ ; o un alcoxilato de amida grasa de fórmula (Id):  $R^1-NR^3-(AO)_n-H$ , en donde cada  $R^1$  es independientemente con preferencia un grupo hidrocarbilo  $C_6$  a  $C_{20}$ , más preferentemente  $C_7$  a  $C_{15}$ , en particular  $C_8$  a  $C_{12}$  y especialmente  $C_9$  a  $C_{11}$ , opcionalmente ramificado, preferentemente un grupo alquilo;  $R^2$  es un átomo de

hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$ ; y cada  $R^3$  es independientemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  o un grupo  $(AO)_n-H$ ; cada AO es independientemente un grupo óxido de etileno u óxido de propileno, preferentemente un grupo óxido de etileno; y el total de los índices n en la molécula es con preferencia del orden de 2 a 25, más preferentemente de 3 a 15, en particular de 4 a 10 y especialmente de 5 a 7. También podrían utilizarse alquilfeniletóxilatos, pero estos en general no son ahora convenientes en productos de higiene personal y productos cosméticos por otros motivos y, de este modo, normalmente no se utilizan en la presente invención. En una modalidad particularmente preferida de la invención, el surfactante no iónico comprende al menos un alcoxilato de alcohol como anteriormente se ha descrito.

El surfactante no iónico se puede derivar de materiales naturales, en particular materiales de origen vegetal. Materiales adecuados incluyen un éster de ácido graso, éter, hemiacetal o acetal de un compuesto polihidroxílico, o una amida de ácido graso que está N-sustituida con el residuo de un compuesto polihidroxílico, especialmente un éster de ácido graso de sacárido, y un polisacárido estabilizante. Se pueden producir composiciones de acuerdo con la presente invención que evitan totalmente el uso de productos preparados utilizando óxidos de alquileo y, de este modo, se contempla el uso de sistemas surfactantes que se derivan totalmente de una fuente biológica "natural", en particular materiales de origen vegetal.

Los ésteres particularmente útiles de compuestos polihidroxílicos incluyen ésteres de sacáridos, en particular monoésteres de ácidos grasos y un azúcar, especialmente sucrosa, fructosa y/o glucosa. Los ésteres de azúcares comercialmente disponibles son normalmente mezclas que contienen monoéster, ésteres superiores y a veces material de partida libre (azúcar). En esta invención, es deseable utilizar ésteres de azúcares que tienen una protección relativamente alta de monoéster. Normalmente, el éster de azúcar utilizado tendrá un contenido en monoéster de al menos 50%, más normalmente al menos 60% y convenientemente al menos 65%. Los ésteres de sucrosa son particularmente preferidos. Dichos ésteres de azúcares son surfactantes relativamente hidrófilos y se pueden emplear variantes menos hidrófilas en donde los grupos hidroxilo (normalmente solo uno) en el residuo sacárido están eterificados (o acetalizados) normalmente con un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , por ejemplo un grupo metilo. Los ésteres de azúcares deseables pueden ser de fórmula (IIa):  $R^1-COO-(G)_a$ , en donde  $R^1$  se define preferentemente como anteriormente se ha indicado para los alcoxilatos surfactantes; cada G es independientemente un residuo sacárido, en particular un residuo de glucosa, manosa o fructosa y a es con preferencia de 1 a 5 aproximadamente, más preferentemente de alrededor de 2 y en particular el residuo  $(G)_a$  es el residuo de sucrosa o glucosa.

Otros ésteres de compuestos polihidroxílicos incluyen ésteres de ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos que tienen de 8 a 24, más preferentemente de 12 a 22, en particular de 16 a 20 átomos de carbono, y polioles especialmente glicerol, o un poliglicerol, o un anhidro-sacárido tal como sorbitán. En general, estos materiales son de manera conveniente utilizados también principalmente como el monoéster. Ejemplos incluyen mono-laurato de glicerol, mono-estearato de triglicerol y, entre surfactantes relativamente más hidrófobos, mono-estearato de glicerol y mono-oleato, estearato o laurato de sorbitán. Adecuadamente dichos ésteres pueden ser de fórmula (IIb):  $R^1-COO-R^4$ , en donde  $R^1$  se define con preferencia como anteriormente se ha indicado para los alcoxilatos surfactantes; y  $R^4$  es un grupo polihidroxihidrocarbílico, en particular un grupo alquilo o un grupo alquiléter que contiene de 3 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo. Dichos materiales se pueden utilizar en combinación entre sí, por ejemplo, como en la mezcla de (nominalmente) estearato de poliglicerilo y estearato de metilglucósido, comercializada con el nombre comercial Tego Care 450 por Goldschmidt.

Otros ésteres surfactantes incluyen ésteres de ácidos grasos de ácidos hidroxicarboxílicos, en particular los productos de trans-esterificación entre glicéridos grasos, especialmente mono- y di-glicéridos, y ácidos polihidroxicarboxílicos. Estos productos se describen normalmente como ésteres, pero habitualmente son mezclas de los materiales de partida y de los productos de transesterificación, particularmente cuando los residuos de ácido graso están esterificados a grupos hidroxilo en los ácidos hidroxicarboxílicos. En estos productos, el ácido graso tiene preferentemente del orden de 8 a 24, más preferentemente de 12 a 22, en particular de 16 a 20 átomos de carbono, y el ácido hidroxicarboxílico es especialmente ácido cítrico.

Otros tipos de surfactantes derivados de azúcares son hidrocarbileres de sacáridos, hemiacetales o acetatos, comúnmente conocidos como hidrocarbilo, particularmente alquil, polisacáridos (más apropiadamente oligosacáridos) y, en particular, materiales de fórmula (IIc):  $R^1-O-(G)_a$ , en donde  $R^1$  es con preferencia como se ha definido anteriormente para los alcoxilatos surfactantes; cada G es independientemente un residuo de sacárido, con preferencia un residuo de glucosa y a es del orden de 1 a 5 aproximadamente, con preferencia de 1,3 a 2,5 aproximadamente.

Otro tipo consiste en amidas de ácidos grasos N-sustituidas en donde el N-sustituyente es el residuo de un compuesto polihidroxílico, que habitualmente es un residuo de sacárido tal como un grupo glucosilo. Este tipo de surfactante incluye materiales de fórmula (IIId):  $R^1-CO-NR^5R^6$ , en donde  $R^1$  es con preferencia como se ha definido anteriormente para los alcoxilatos surfactantes;  $R^5$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  o un grupo de fórmula  $R^6$ ; y  $R^6$  es un grupo polihidroxihidrocarbílico, con preferencia un grupo que contiene del orden de 3 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo y habitualmente es un residuo glucosilo.

La concentración de surfactante no iónico presente en una composición de acuerdo con la presente invención es adecuadamente del orden de 1 a 100, con preferencia de 5 a 50, más preferentemente de 10 a 30, en particular de 13 a 25 y especialmente de 15 a 20% en peso, calculado con respecto al peso de partículas de óxido metálico.

5 En una modalidad preferida de la invención, se emplea una combinación de dos o más surfactantes no iónicos aquí descritos que tienen valores HLB dentro de los intervalos preferidos antes indicados. Adecuadamente, se emplea una mezcla de dos de tales surfactantes que difieren en pesos moleculares (medios en número), preferentemente en una cantidad del orden de 50 a 1.500, más preferentemente de 100 a 1.000, en particular de 250 a 700 y especialmente de 350 a 450. La relación en peso de los dos surfactantes en la composición es con preferencia del orden de 0,2 a 5:1, más preferentemente de 0,5 a 2:1, en particular de 0,75 a 1,3:1 y especialmente de 0,9 a 1,1:1.

10 Ambos surfactantes son con preferencia alcoxilatos de alcoholes como los descritos anteriormente, siendo la cantidad total de surfactantes presentes en la composición preferentemente del orden anteriormente indicado para el surfactante no iónico.

15 En una modalidad alternativa preferida de la invención, se emplea una combinación de dos o más surfactantes no iónicos, preferentemente al menos un surfactante relativamente hidrófilo, es decir con un valor HLB mayor de o igual a 9, y al menos un surfactante relativamente hidrófobo, es decir con un valor HLB menor de 9. El surfactante hidrófilo es adecuadamente al menos uno de los surfactantes no iónicos aquí descritos, preferentemente un alcoxilato de alcohol. El surfactante hidrófilo tiene preferentemente un valor HLB del orden de 9,5 a 15, más preferentemente de 11 a 14, en particular de 11,5 a 13,5 y especialmente de 12 a 13.

20 El surfactante hidrófilo puede ser también al menos uno de los surfactantes no iónicos aquí descritos, también adecuadamente un alcoxilato de alcohol, y preferentemente tiene un valor HLB del orden de 2 a 8,5, más preferentemente de 3 a 7,5, en particular de 4 a 7 y especialmente de 5 a 6.

25 Cuando se emplea una combinación de surfactantes hidrófilos e hidrófobos, la cantidad total de surfactantes hidrófilos e hidrófobos presentes en una composición de acuerdo con la presente invención es con preferencia del orden indicado anteriormente para el surfactante no iónico. La relación en peso de uno o más surfactantes hidrófilos a uno o más surfactantes hidrófobos es con preferencia del orden de 0,1 a 10:1, más preferentemente de 0,3 a 3,3:1, en particular de 0,6 a 1,7:1 y especialmente de 0,8 a 1,2:1.

30 En general, técnicamente es posible combinar libremente surfactantes no iónicos de los tipos de alcoxilato y no alcoxilato descritos anteriormente. Dichas combinaciones pueden resultar atractivas cuando la composición incluye un surfactante de alcoxilato relativamente hidrófilo y un surfactante de no alcoxilato relativamente hidrófobo. Sin embargo, los surfactantes de no alcoxilatos hidrófilos, especialmente emulsionantes de mono-ésteres de azúcares, son más costosos que los surfactantes de alcoxilatos típicos y normalmente solo se utilizarán cuando se desee disponer de una composición que no incluya derivados de óxidos de alquileño.

35 La composición que comprende surfactante no iónico y óxido metálico en partículas de acuerdo con la presente invención puede encontrarse en forma de un polvo que fluye libremente. Un polvo que tiene el tamaño de partícula requerido para las partículas secundarias de óxido metálico, como aquí se describe, se puede producir mediante procesos de molienda conocidos en la técnica. La etapa de molienda final del óxido metálico se efectúa adecuadamente en condiciones secas portadoras de gas para reducir la agregación. Se puede emplear un molino de energía fluidica en donde el polvo agregado de óxido metálico se inyecta continuamente en condiciones de alta turbulencia en una cámara confinada en donde surgen múltiples colisiones de alta energía con las paredes de la

40 cámara y/o entre los agregados. El polvo molido se transporta entonces a un ciclón y/o filtro de mangas para su recuperación. El fluido usado en el molino energético puede ser cualquier gas, frío o caliente, o vapor de agua seco supercalentado. El surfactante no iónico puede añadirse en cualquier etapa adecuada del proceso, tal como antes de la molienda o antes del secado final del óxido metálico.

45 La composición es particularmente adecuada para su uso en medios acuosos y se puede formar como una suspensión espesa acuosa o preferentemente como una dispersión acuosa. Por dispersión acuosa se quiere dar a entender una verdadera dispersión, es decir aquella en donde las partículas sólidas son estables a la agregación. Las partículas en la dispersión están dispersas de modo relativamente uniforme y son resistentes a la sedimentación tras el reposo, pero en el caso de que se presente alguna sedimentación, las partículas puede ser fácilmente redispersadas por simple agitación.

50 Una característica sorprendente de la presente invención es que se pueden producir dispersiones acuosas que contienen al menos 35, preferentemente al menos 40, más preferentemente al menos 45, en particular al menos 50, especialmente al menos 55 y en general hasta 60% en peso del peso total de la dispersión de partículas de óxido metálico. La dispersión acuosa comprende preferentemente del orden de 2 a 15, más preferentemente de 4 a 12, en particular de 5 a 10 y especialmente de 6 a 8% en peso del peso total de la dispersión, de surfactante no iónico

55 como aquí se ha definido.

Alternativamente, la composición de acuerdo con la presente invención puede encontrarse en forma de una loción o crema de una dispersión sólida y/o semi-sólida. Las dispersiones sólidas o semi-sólidas adecuadas pueden contener, por ejemplo, del orden de 50 a 90, preferentemente 60 a 85% en peso de óxido metálico en partículas como aquí se ha definido, junto con agua, y/o un material polimérico de alto peso molecular, tal como una cera.

5 Las composiciones acuosas preferidas, preferentemente dispersiones acuosas, comprenden adecuadamente al menos un agente desespumante. Se pueden emplear agentes desespumantes convencionales conocidos en la técnica, preferentemente agentes desespumantes a base de silicona. La concentración de agente desespumante presente en la composición es con preferencia del orden de 0,1 a 5, más preferentemente 0,5 a 2 y en particular 0,8 a 1,2% en peso, con respecto al peso de la composición total. La composición acuosa puede también comprender otros ingredientes convencionales usados en la técnica, por ejemplo conservantes.

15 Las composiciones, preferentemente dispersiones acuosas, de la presente invención son útiles como ingredientes para preparar composiciones de protección solar, especialmente en forma de emulsiones. Las composiciones pueden además contener aditivos convencionales adecuados para su uso en la aplicación contemplada, tales como ingredientes cosméticos convencionales usados en protectores solares. El óxido metálico en partículas como aquí se ha definido, puede proporcionar los únicos atenuadores de la luz ultravioleta en un producto de protección solar de acuerdo con la invención, pero también se pueden añadir otros agentes de protección solar, tales como otros óxidos metálicos y/u otros materiales orgánicos. Por ejemplo, las partículas de dióxido de titanio preferidas aquí definidas pueden emplearse en combinación con protectores solares comercialmente disponibles que contienen dióxido de titanio y/u óxido de zinc. Protectores solares orgánicos adecuados para su uso con una composición de acuerdo con la invención incluyen ésteres de ácido p-metoxicinámico, ésteres de ácido salicílico, ésteres de ácido p-aminobenzoico, derivados no sulfonados de benzofenona, derivados de dibenzoilmetano y ésteres de ácido 2-cianoacrilico. Ejemplos específicos de protectores solares orgánicos incluyen benzofenona-1, benzofenona-2, benzofenona-3, benzofenona-6, benzofenona-8, benzofenona-12, isopropildibenzoilmetano, butilmtoxidibenzoilmetano, etildihidroxipropil PABA, gliceril PABA, octildimetil PABA, metoxicinamato de octilo, 25 homosalato, salicilato de octilo, octiltriazona, octocrileno, etocrileno, antranilato de metilo y 4-metildibenciliden cámbor.

En esta descripción han sido utilizados los siguientes métodos de ensayo:

#### 1) Medición del tamaño de partícula de partículas primarias de óxido metálico

30 Una pequeña cantidad de óxido metálico, normalmente 2 mg, se prensó en aproximadamente 2 gotas de un aceite, durante uno o dos minutos, empleando la punta de una espátula de acero. La suspensión resultante fue diluida con disolvente y una rejilla revestida de carbono adecuada para microscopía de transmisión electrónica fue humectada con la suspensión y secada sobre una placa caliente. Se obtuvieron fotografías de aproximadamente 18 cm x 21 cm en un aumento exacto adecuado. En general, se exhibieron aproximadamente 300-500 cristales en una separación de 2 diámetros aproximadamente. Un número mínimo de 300 partículas primarias fueron clasificadas por tamaño empleando una rejilla clasificadora transparente consistente en una fila de círculos de diámetro gradualmente cada vez mayor, representando cristales esféricos. Bajo cada uno de los círculos se trazó una serie de bosquejos elipsoides representativos de esferoides de igual volumen y de una excentricidad gradualmente cada vez mayor. El método básico asume las desviaciones estándar de distribución log normal en el intervalo de 1,2-1,6 (las distribuciones de tamaños de cristales más anchas requerirán el recuento de muchos más cristales, por ejemplo del orden de 1.000). Se ha comprobado que el método de dispersión anteriormente descrito resulta adecuado para producir distribuciones casi totalmente dispersas de partículas primarias de óxido metálico, introduciendo al mismo tiempo una fractura mínima de cristales. Cualesquiera agregados residuales (o partículas secundarias) están suficientemente bien definidos de manera que los mismos, y cualesquiera otros residuos pequeños, pueden ser ignorados e incluirse en el recuento de un modo eficaz únicamente las partículas primarias.

45 A partir de las mediciones anteriores se pueden calcular la longitud media, el ancho medio y las distribuciones de tamaños en longitud/ancho de las partículas primarias de óxido metálico. Similarmente, también puede calcularse el diámetro medio en volumen de las partículas de las partículas primarias.

#### 2) Medición del diámetro medio en volumen de las partículas de partículas secundarias de óxido metálico

50 Se produjo una dispersión de partículas de óxido metálico mezclando 104 g de agua desionizada, 6 g de 6-etoxilato de alcohol isodecílico y 80 g de óxido metálico. La mezcla se pasó a través de un molino de perlas horizontal, conteniendo perlas de zirconia como medio de molienda, que funcionaba a 1.500 r.p.m. aproximadamente durante 15 minutos. La dispersión de partículas de óxido metálico fue diluida a una concentración comprendida entre 30 y 40 g/l mezclándola con una solución acuosa al 0,1% en peso de 6-etoxilato de alcohol isodecílico. La muestra diluida fue analizada en un clasificador de tamaños de partícula Brookhaven BI-XDC en el modo de centrifugado, y se midió en diámetro medio en volumen de las partículas.

3) Area superficial específica BET de partículas de óxido metálico

El área superficial específica BET en un solo punto se midió empleando un Micromeritics Flowsorb II 2300.

4) Cambio en la blancura e índice de blancura

5 Una formulación de protección solar fue revestida sobre la superficie de una tarjeta negra brillante y se esparció utilizando una varilla del número 2 K para formar una película de un espesor en húmedo de 12  $\mu\text{m}$ . La película se dejó secar a temperatura ambiente durante 10 minutos y se midió la blancura del revestimiento sobre la superficie negra (LF) empleando un colorímetro Minolta CR300. El cambio en la blancura  $\Delta L$  se calculó restando la blancura del sustrato ( $L_s$ ) de la blancura del revestimiento ( $L_F$ ) y expresando el valor con respecto a la formulación que contiene 5% en peso de partículas de óxido metálico. El índice de blancura es el cambio en porcentaje en la blancura ( $\Delta L$ ) en comparación con un dióxido de titanio convencional (valor =100%) (Tayca MT100T (de Tayca Corporation)).

5) Índice de foto-engrisamiento

15 Se colocó una dispersión de óxido metálico dentro de una celdilla acrílica de 6 cm x 3 cm (conteniendo un espacio de 2 cm x 1,5 cm) y la celdilla se hizo estanca al aire sujetando una platina de vidrio sobre la parte superior, asegurando que no estuviesen presentes burbujas de aire. La blancura inicial ( $L_I$ ) se midió empleando un colorímetro Minolta CR300. La celdilla se colocó entonces sobre una mesa rotativa que giraba a 30 rpm y se expuso a luz UV durante 2 horas (una lámpara UV conteniendo 4 tubos TL29D, 16/09 montados a 12 cm de la celdilla), y se volvió a medir la blancura ( $L_T$ ). El índice de foto-engrisamiento es  $\Delta L = L_I - L_T$ .

6) Factor de protección solar

20 El Factor de Protección Solar (SPF) de una formulación de protección solar se determinó empleando el método in vitro de Diffey y Robson, J. Soc. Cosmet. Chem. Vol. 40, pp 127-133, 1989.

7) Valor HLB

El valor HLB de los surfactantes se calculó de acuerdo con el método de Schick, "Non-Ionic Surfactants", Surf. Sci. Series Vol. 1, Chapter 18.

25 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos no limitativos.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1**

30 Se hicieron reaccionar 2 moles de oxidocloruro de titanio en solución ácida con 6 moles de NaOH en solución acuosa, con agitación, en un recipiente de vidrio de 3 litros. Después de la fase de reacción inicial, la temperatura se aumentó a 70° C aproximadamente, por calentamiento a una velocidad de alrededor de 1° C/min, y se continuó la agitación durante al menos otros 60 minutos. La mezcla se neutralizó entonces por adición de NaOH en solución acuosa y se dejó enfriar a una temperatura por debajo de 70° C.

35 A la dispersión resultante se añadió una solución alcalina de aluminato sódico, equivalente a 9% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto al peso de  $\text{TiO}_2$ . La temperatura se mantuvo por debajo de 70° C durante la adición. La temperatura se dejó entonces aumentar a un valor por encima de 70° C y se agitó durante al menos otros 10 minutos. Se añadió estearato sódico equivalente a 13,5% en peso de estearato con respecto al peso de  $\text{TiO}_2$  y la mezcla de reacción se agitó de nuevo durante al menos 10 minutos más.

40 La dispersión se neutralizó a pH 6,5-7,0 por adición de solución de ácido clorhídrico al 36% durante 30 minutos. La suspensión espesa neutralizada se envejeció durante 15 minutos mientras se agitaba. La suspensión se filtró entonces para producir una torta de filtración la cual se lavó entonces repetidamente con agua desmineralizada hasta que la conductividad de la torta (cuando se preparó una nueva suspensión espesa de una pequeña muestra a 100 g/l) fue menor de 500  $\mu\text{s}$ . La torta de filtración se secó en un horno a 105° C durante 16 horas y entonces se micropulverizó empleando un molino de martillos para producir dióxido de titanio en partículas.

45 Se produjo una dispersión mezclando 150 g del dióxido de titanio producido anteriormente, 18 g de 6-etoxilato de alcohol isodecílico, 12 g de 10-etoxilato de alcohol cetílico, 8 g de desespumante a base de silicona y 185 g de agua desionizada. La mezcla se pasó a través de un molino de perlas horizontal, conteniendo perlas de zirconia como medio de molienda, que funcionaba a 2.100 rpm aproximadamente durante 15 minutos. Se produjo una dispersión

fluida.

El dióxido de titanio en partículas y la dispersión se sometieron a los procedimientos de ensayo aquí descritos y exhibieron las siguientes propiedades:

Partículas primarias

- 5 i) Longitud media = 63 nm,  
 ii) Ancho medio = 14 nm,  
 iii) Relación de aspecto media = 4,5  
 iv)  $D(v, 0,5) = 26$  nm.

Partículas secundarias

- 10 i)  $D(v, 0,5) = 26$  nm  
 ii) Un 16% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen menor de 23 nm,  
 iii) El 84% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen menor de 32 nm,  
 iv) Área superficial específica BET =  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  y  
 v) Índice de foto-engrisamiento = 3.

- 15 Se diluyeron 0,1 g de la dispersión de dióxido de titanio molido producida anteriormente con 100 ml de solución acuosa al 0,1% en peso de 6-etoxilato de alcohol isodecílico. La muestra diluida fue entonces diluida adicionalmente con la solución de surfactante en una relación de muestra:solución de surfactante de 1:19. La dilución total fue de 1:20.000.

- 20 La muestra diluida fue colocada entonces en un espectrofotómetro (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS Spectrophotometer) con una longitud de recorrido de 1 cm y se midió la absorbancia de luz UV y de luz visible. Se calcularon los coeficientes de extinción a partir de la ecuación  $A=E \cdot c \cdot l$ , en donde A = absorbancia, E = coeficiente de extinción en litros por gramo por cm, c = concentración en gramos en litro y l = longitud de recorrido en cm.

Los resultados fueron como sigue:

$E_{524}$	$E_{308}$	$E_{360}$	E(max)	$\lambda(\text{max})$
0,6	48	6,9	67	278

**Ejemplo 2**

- 25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se produjo una dispersión mezclando 187 g de agua desionizada, 30 g de 6-etoxilato de alcohol isodecílico, 7,5 g de desespumante a base de silicona y 150 g del dióxido de titanio producido en el ejemplo 1. La mezcla se pasó a través de un molino de perlas horizontal, conteniendo perlas de zirconia como medio de molienda, funcionando a 2.100 rpm aproximadamente durante 15 minutos. Se produjo una dispersión fluida.

- 30 La dispersión exhibió los siguientes coeficientes de extinción:

$E_{524}$	$E_{308}$	$E_{360}$	E(max)	$\lambda(\text{max})$
0,7	49	7,0	69	278

**Ejemplo 3**

- 35 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se produjo una dispersión mezclando 247 g de agua desionizada, 24 g de 6-etoxilato de alcohol isodecílico, 24 g de 10-etoxilato de alcohol oleílico, 2,5 g de desespumante a base de silicona y 200 g del dióxido de titanio producido en el ejemplo 1. La mezcla se pasó a través de un molino de perlas horizontal, conteniendo perlas de zirconia como medio de molienda, funcionando a 2.100 rpm aproximadamente durante 15 minutos. Se produjo una dispersión fluida.

La dispersión exhibió los siguientes coeficientes de extinción:

$E_{524}$	$E_{308}$	$E_{360}$	E(max)	$\lambda(\text{max})$
0,7	50	7,6	69	278

**Ejemplo 4**

- 40 Se emplearon las dispersiones de dióxido de titanio producidas en los ejemplos 1 y 3 para preparar formulaciones de protección solar que tienen la siguiente composición:

Fase A:	% en peso
Arlacel 165 (marca registrada, de Uniqema)	3,0
Alcohol estearílico	0,5
Span 60 (marca registrada, de Uniqema)	3,0
Tween 60 (marca registrada, de Uniqema)	0,4
Vaselina	3,0
DC 200 fluid (de Dow Corning)	1,0
Estol 3609 (marca registrada, de Uniqema)	6,0
Pripure 3759 (marca registrada, de Uniqema)	8,0
Antaron V-220 ( de ISP)	2,5
Fase B:	
Agua; pura	44,7
Glycerine BP	5,0
Aloe Vera Gel 10:1	0,7
Goma de xantano	0,1
Dispersión de dióxido de titanio (producida en los ejemplos 1 o 3)	18,8
Fase C:	
Agua; pura	2,5
Phenonip (de Clariant)	0,6
Germall 115 (de ISP)	0,3

5 Los ingredientes de la fase acuosa B se mezclaron y calentaron a 75-80° C. Los ingredientes de la fase A se mezclaron y calentaron a 75-80° C y se añadieron entonces lentamente a la fase B con mezcla intensiva, seguido por agitación con un mezclador Silverson durante 2 minutos. La mezcla se enfrió con agitación moderada y se añadió la fase de conservante C a 40-54° C.

El cambio en blancura  $\Delta L$ , en índice de blancura y el Factor de Protección Solar de las formulaciones de protección solar fueron como sigue:

	Formulación conteniendo la dispersión del ejemplo 1	Formulación conteniendo la dispersión del ejemplo 3
Blancura $\Delta L$	1,6	2
Índice de blancura	40%	50%
SPF	19	15

Los ejemplos anteriores ilustran las propiedades mejoradas de un óxido metálico en partículas, de la dispersión y del producto de protección solar de acuerdo con la presente invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa que comprende al menos un surfactante no iónico que tiene un valor HLB del orden de 7 a 20 y partículas hidrófobas de dióxido de titanio en donde la longitud media de las partículas primarias es del orden de 50 a 90 nm, el ancho medio de las partículas primarias es del orden de 5 a 20 nm y el diámetro medio en volumen de las partículas secundarias es menor de 45 nm y en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) menor de 1,5 l/g/cm.
2. Una dispersión según la reivindicación 1, en donde las partículas primarias de dióxido de titanio tienen una longitud media del orden de 55 a 77 nm, con preferencia de 60 a 70 nm.
- 10 3. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas primarias de dióxido de titanio tienen un ancho medio del orden de 8 a 19 nm, con preferencia de 12 a 17 nm.
4. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en donde al menos el 60% en número de las partículas primarias tienen una longitud del orden de 55 a 77 nm, con preferencia de 60 a 70 nm, y/o al menos el 60% en número de las partículas primarias tienen un ancho del orden de 8 a 19 nm, con preferencia de 12 a 17 nm.
- 15 5. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el diámetro medio de las partículas en volumen de las partículas primarias de dióxido de titanio es del orden de 15 a 31 nm, con preferencia de 25 a 28 nm.
6. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el diámetro medio de las partículas en volumen de las partículas secundarias de dióxido de titanio es del orden de 22 a 30 nm, con preferencia de 24 a 30 nm.
- 20 7. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde no más del 16% en volumen de las partículas secundarias de dióxido de titanio tienen un diámetro en volumen menor de 20 nm, con preferencia menor de 22 nm.
8. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde más del 84% en volumen de las partículas secundarias de dióxido de titanio tienen un diámetro en volumen menor de 40 nm, con preferencia menor de 30 nm.
- 25 9. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de dióxido de titanio comprenden un revestimiento orgánico repeledor del agua.
- 30 10. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de dióxido de titanio comprenden (i) del orden de 75% a 95% en peso de dióxido de titanio, (ii) del orden de 2% a 12% en peso de revestimiento inorgánico, preferentemente alúmina, y (iii) del orden de 4% a 18% en peso de revestimiento orgánico, preferentemente ácido graso y/o sal del mismo, todo ello con respecto al peso total de las partículas.
11. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el o los surfactantes no iónicos tienen un valor HLB del orden de 7 a 18.
- 35 12. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el o los surfactantes no iónicos tienen un valor HLB del orden de 9 a 16.
13. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el o los surfactantes no iónicos tienen un peso molecular del orden de 200 a 1.500.
14. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una mezcla de 2 surfactantes no iónicos que difieren en cuanto a peso molecular en una cantidad del orden de 250 a 700.
- 40 15. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos 35%, con preferencia al menos 40% en peso de partículas de dióxido de titanio.
16. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) menor de 1,2 l/g/cm.
- 45 17. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) del orden de 0,1 a 1,0 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 450 nm ( $E_{450}$ ) del orden de 0,3 a 1,7 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 360 nm ( $E_{360}$ ) del orden de 5 a 10 l/g/cm, un

coeficiente de extinción a 308 nm ( $E_{308}$ ) del orden de 40 a 60 l/g/cm, un coeficiente de extinción máximo  $E(\max)$  del orden de 55 a 75 l/g/cm y un valor  $\lambda(\max)$  del orden de 260 a 290 nm.

18. Una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un índice de foto-engrisamiento del orden de 1 a 10.

5 19. Un producto de protección solar formado a partir de una dispersión acuosa como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20. Un producto según la reivindicación 19, que tiene un cambio en blancura  $\Delta L$  menor de 3, con preferencia del orden de 0,5 a 2,5.

10 21. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, que tiene un índice de blancura del orden de 10% a 80%.

22. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, que tiene un Factor de Protección Solar (SPF) mayor de 15, con preferencia mayor de 20.

23. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, que es transparente cuando se aplica a la piel.

15 24. Uso de una dispersión acuosa que comprende al menos un surfactante no iónico que tiene un valor HLB del orden de 7 a 20 y partículas hidrófobas de dióxido de titanio en donde la longitud media de las partículas primarias es del orden de 50 a 90 nm, el ancho medio de las partículas primarias es del orden de 5 a 20 nm y el diámetro medio en volumen de las partículas secundarias es menor de 45 nm y en donde las partículas de dióxido de titanio tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) menor de 1,5 l/g/cm, en la preparación de un protector solar que tiene un menor blanqueo.