(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 624 615**

(51) Int. CI.:

C01G 9/02 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2015 E 15166404 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2947050**

(54) Título: **Óxido de cinc particulado con iones dopantes de manganeso, hierro y cobre**

(30) Prioridad:

05.05.2014 US 201414269416

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

(73) Titular/es:

JOHNSON & JOHNSON CONSUMER INC. (100.0%)
199 Grandview Road
Skillman, NJ 08558, US

(72) Inventor/es:

DALY, SUSAN;
GUNN, EUEN THOMAS GRAHAM EKMAN y
ZHANG, YONGYI

(74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

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

ÓXIDO DE CINC PARTICULADO CON IONES DOPANTES DE MANGANESO, HIERRO Y COBRE

Campo de la invención

La invención se refiere a óxido de cinc particulado. Más específicamente, la invención se refiere a óxido de cinc particulado que tiene una primera parte dopante de hierro y una segunda parte dopante consistente en cobre y manganeso.

Antecedentes de la invención

El cáncer de piel es una preocupación significativa en la salud pública que representa el 50% de casos diagnosticados de cáncer en Estados Unidos. La radiación ultravioleta (UV) puede causar daño a nivel molecular y celular, y es considerado el factor medioambiental principal responsable de cáncer de piel. La exposición prolongada a radiación UV, como del sol, puede llevar a la formación de dermatosis clara o eritemas, así como al incremento en el riesgo de cánceres de piel, como melanoma, procesos acelerados de envejecimiento de piel, como pérdida de elasticidad y arrugas.

Los efectos dañinos de la exposición a UV pueden suprimirse mediante la aplicación tópica de protectores solares que contienen compuestos que absorben, reflejan o dispersan el rango de UV (longitudes de onda de aproximadamente 320 a 400 nm) o UVB (longitudes de onda de aproximadamente 290 a 320 nm) del espectro. Numerosos compuestos de protectores solares están comercialmente disponibles con varias habilidades para proteger al cuerpo de luz ultravioleta.

El óxido de cinc es un material particulado que es útil como protector solar, ya que absorbe y dispersa la radiación ultravioleta. Sin embargo, los inventores han reconocido que existe la necesidad de óxido de cinc que tenga propiedades ópticas mejoradas, particularmente para su uso en protectores solares y productos para cuidado personal, y más particularmente para absorción mejorada de UVA.

US 6.869.596 desvela partículas que son capaces de absorber luz UV que pueden comprender una red huésped que incorpora un segundo componente para proporcionar sitios que atrapan luminiscencia y/o sitios eliminadores. La red huésped puede seleccionarse preferentemente de óxidos, especialmente, por ejemplo, TiO_2 y ZnO, o por ejemplo, fosfato, titanatos, silicatos, aluminatos, oxisilicatos, tungstenos y molibdenatos. El segundo componente puede seleccionarse, por ejemplo, de acuerdo con los criterios como tamaño iónico. Los segundos componentes pueden seleccionarse, por ejemplo, de iones de níquel, hierro, cromo, cubre, estaño, aluminio, plomo, plata, circonio, manganeso, cinc, cobalto y galio. Preferentemente, el segundo componente se selecciona de iones de hierro, cromo, manganeso y galio en el estado 3+. Las partículas preferentes comprenden una red huésped de dióxido de titanio con iones de manganeso en el estado 3+.

Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la invención, un óxido de metal particulado comprende una parte catiónica que incluye una parte de cinc, una primera parte dopante de hierro y una segunda parte dopante consistente en manganeso y cobre. La parte de cinc es aproximadamente 99% por peso o más de la parte catiónica. El porcentaje del peso de la segunda parte dopante es dos veces más grande que el porcentaje de peso de la primera parte dopante de hierro.

Descripción detallada de la invención

Los inventores han encontrado que un óxido de cinc particulado que tiene ciertos dopantes que están presentes en niveles bajos y en proporciones particulares proporciona una mejor actuación con respecto a la absorción en la parte UV del espectro electromagnético.

Se cree que un experto en la técnica puede utilizar, en base a lo aquí descrito, la presente invención lo máximo posible. Las siguientes realizaciones específicas deben interpretarse como meramente ilustrativas, y no limitativas del resto de la divulgación de ninguna manera. A menos que se definan de otra manera, todos los términos técnicos y científicos aquí usados tienen los mismos significados como los entendería comúnmente un experto en la técnica a la que la invención pertenece. A menos que se definan de otra manera, todas las referencias porcentuales son por ciento por peso. Además, a menos que se defina de otra manera, “sustancialmente libre de” indica que un ingrediente particular o sustituyente está presente en una cantidad de aproximadamente uno por ciento por peso o menos, como menos de aproximadamente 0,5% por peso o menos, como menos de aproximadamente 0,1% por peso o menos.

Óxido de metal particulado

Las realizaciones de la invención se refieren a óxidos de metal particulados. Por “particulado” se entiende un material que, bajo condiciones ambientes, es un material sólido finamente dividido. Como un experto en la técnica

reconocerá fácilmente, los óxidos de metal son sólidos iónicos, que generalmente comprenden cationes (predominantemente cationes de metal), y aniones (predominantemente aniones de oxígeno) dispuestos en una estructura de red cristalina.

Por consiguiente, los óxidos de metal particulados de la presente invención comprenden una parte catiónica. La parte catiónica comprende una parte de cinc, que es el catión predominante en el óxido de metal particulado. Así, la parte de cinc es aproximadamente 99% por peso do más de la parte catiónica. De acuerdo con ciertas realizaciones, la parte de cinc es desde aproximadamente 99% a aproximadamente 99,75% de la parte catiónica, como desde aproximadamente 99% a aproximadamente 99,5%, como desde aproximadamente 99% a aproximadamente 99,25%.

La parte catiónica comprende además una primera parte dopante y una segunda parte dopante consistente en manganeso y cobre. Como aquí se usa, “dopante” o “parte dopante” significa aquellos cationes, o partes de cationes, que se incorporan íntimamente en la estructura de red cristalina del óxido de metal, como se describe aquí más adelante, modificando así las propiedades electrónicas del óxido de metal. Un experto en la técnica reconocerá que el mero baño de un metal de óxido particulado con un material que tiene cationes de metal no es suficiente por sí mismo para proporcionar propiedades electrónicas modificadas del óxido de metal, ya que el mero baño no proporcionará una incorporación profunda de los cationes de metal en la estructura de red cristalina del óxido de metal.

La primera parte dopante de hierro puede ser desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,75% por peso de la parte catiónica. De acuerdo con ciertas realizaciones, la parte de manganeso es desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,6% de la parte catiónica, y desde aproximadamente 0,15% a aproximadamente 0,5%, como desde aproximadamente 0,2% a aproximadamente 0,3%. Además, la parte dopante de hierro puede existir en varios estados de oxidación. De acuerdo con una realización el hierro existe como Fe^{2+} o Fe^{3+}. En una realización, el hierro existe como Fe^{2+}.

La segunda parte dopante está presente en una concentración por peso que es mayor que dos veces la concentración por peso de la primera parte dopante de hierro. La segunda parte dopante puede estar presente en una proporción por peso con la primera parte dopante de hierro que es al menos 2,25:1, como al menos 2,5:1, como al menos 3:1.

La concentración de parte de manganeso y parte de cobre por peso en la segunda parte dopante puede ser independientemente de desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,75% por peso de la parte catiónica. De acuerdo con ciertas realizaciones, la parte de manganeso y la parte de cobre son independientemente de desde aproximadamente 0,15% a aproximadamente 0,6% de la parte catiónica, como desde aproximadamente 0,2% a aproximadamente 0,55%, como desde aproximadamente 0,24% a aproximadamente 0,48%. De acuerdo con una realización, la parte de manganeso es mayor que la parte de cobre.

Además, la parte de manganeso y la parte de cobre pueden existir en varios estados de oxidación. De acuerdo con una realización el manganeso existe como Mn^{2+} o Mn^{3+}. En una realización, el manganeso existe como Mn^{2+}. De acuerdo con una realización el cobre existe como Cu^{2+} o Cu^{3+}. En una realización, el cobre existe como Cu^{2+}.

Además, la suma de la primera parte dopante de hierro y la segunda parte dopante puede ser desde aproximadamente 0,25% a aproximadamente 1% de la parte catiónica, como desde aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1% de la parte catiónica, como desde aproximadamente 0,75% a aproximadamente 1% de la parte catiónica, como desde aproximadamente 0,85% a aproximadamente 0,95% de la parte catiónica.

Los inventores han encontrado que cuando la segunda parte dopante consistente en un dopante de manganeso y un dopante de cobre está presente en una concentración por peso que es mayor que dos veces la concentración pro preso de la primera parte dopante de hierro, se consiguen beneficios particulares en la intensidad de absorción centrada en el rango UVB. Por ejemplo, la proporción de peso de segunda parte dopante:parte dopante de hierro puede ser 3:1, la parte catiónica puede contener aproximadamente 0,24% de parte de hierro y 0,72% de segunda parte dopante. En este ejemplo, la parte catiónica contiene 0,24% manganeso y 0,48% cobre; o viceversa.

Como un experto en la técnica apreciará fácilmente, pueden estar presentes cationes adicionales en pequeñas concentraciones en el óxido de metal particulado sin comprometer las propiedades del mismo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, pequeñas concentraciones de estos cationes adicionales pueden estar colectivamente presentes en la parte catiónica en concentraciones, por ejemplo, inferiores a aproximadamente 0,5%, como inferiores a aproximadamente 0,25%, como inferiores a aproximadamente 0,1%. De acuerdo con ciertas realizaciones, los cationes adicionales pueden estar colectivamente presentes en la parte catiónica en una concentraciones desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,25%, como desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,1%. Los cationes adicionales pueden incluir cationes de metales álcali, metales de tierra alcalinos; metales de transición diferentes a cinc, manganeso y hierro; así como cationes de metales como galio, germanio, galio, indio, estaño, antimonio, talio, plomo, bismuto y polonio.

Los óxidos de metal particulados de la presente invención pueden hacerse mediante varios métodos, como los métodos que reducen minerales de óxido usando, por ejemplo, carbono u otros agentes reductores adecuados, y después volviendo a oxidar. Otros métodos adecuados incluyen métodos químicos húmedos. Un ejemplo de un método químico húmedo incluye mezclar soluciones de sal alcalina de los varios cationes y provocar que ZnO precipite reduciendo el pH usando un ácido tal como ácido oxálico o fórmico. Un método químico húmedo particularmente adecuado es el método llamado “sol-gel”, un ejemplo del cual se describe más abajo.

De acuerdo con una realización de la invención, el óxido de metal particular formado por un método que incluye combinar un sistema disolvente que comprende agua con una sal de cinc, una sal de hierro, una sal de manganeso y una sal de cobre para formar una solución de sal. De acuerdo con ciertas realizaciones, en la solución de sal, la concentración de cationes de hierro es inferior a la suma de la concentración de ion de manganeso e ion de cobre.

Puede usarse cualquiera de la variedad de sálese como fuentes de los varios cationes. Los ejemplos incluyen acetato de cinc, cloruro de cinc, cloruro de manganeso, sulfato de manganeso, acetato de manganeso, cloruro férrico, sulfato férrico, cloruro de aluminio, entre otras ales.

Pueden añadirse componentes adicionales a la mezcla del sistema disolvente y las sales. Por ejemplo, un surfactante como etanolamina (por ejemplo, trietanolanima), así como agentes para homogenizar y/o ajustar el pH, como alcohol o amoniaco pueden añadirse también. Los alcoholes adecuados incluyen etanol, 2-metoxietanol y similares.

Típicamente, en un proceso sol-gel, se forma una solución (sol) coloidal estables después de mezclar el sistema disolvente, las sales y el surfactante opcional, y agentes para homogenizar/ajustar pH. Con el paso del tiempo, una red de gel que comprende cationes de cinc, cationes de manganeso y cationes de la tercera sal se forma después gradualmente, mediante solidificación y condensación de partículas coloidales que tienen el sistema disolvente atrapado en las mismas.

La red de gel después se deja secar, como a temperaturas ambientes, para retirar al menos partes del sistema disolvente. Después, la red de gel seca se calcina, calienta a temperaturas altas en una atmósfera que contiene oxígeno, para retirar cualquier sistema disolvente restante, así como orgánicos residuales y densificar la red de gel. Después de un calor suficiente, se forma el óxido de metal particular. De acuerdo con ciertas realizaciones, la calcinación se realiza a una temperatura de al menos aproximadamente 400 ºC, como desde aproximadamente 400 ºC a aproximadamente 1200 ºC, como desde aproximadamente 600 ºC a aproximadamente 1000 ºC, como aproximadamente a 700 ºC.

De acuerdo con ciertas realizaciones, los óxidos de metal particulados de la presente invención también se caracterizan no solamente por la alta absorbancia, sino también por las altas proporciones de absorbancia larga-corta (LSAR). “LSAR” es una medida de la cantidad relativa de absorbancia en la longitud de onda larga UVA-1 y región visible del espectro, que es la región del espectro que es típicamente menos absorbida por protectores solares convencionales, pero que sigue siendo responsable de los efectos biológicos perjudiciales, en comparación con la absorbancia de longitud de onda corta. Esta proporción de absorbancia a través de longitudes de onda largas con absorbancia en longitudes de onda más cortas proporciona así una base para comparar la habilidad de los varios óxidos de metal particulados dopados para absorber en esta región del espectro. La proporción de absorbancia larga-corta puede determinarse integrando (sumando) la absorbancia de longitudes de onda que oscilan entre 380 nm y 410 nm y dividiendo esto entre la integración (suma) de absorbancia de longitudes de onda que oscilan entre 340 nm y 350 nm. De acuerdo con ciertas realizaciones, LSAR de óxidos de metal particulados de la presente invención es aproximadamente 1,5 o mayor, como aproximadamente 1,7 o mayor.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los principios y la práctica de esta invención, aunque no se limitan a ellos. Numerosos realizaciones adicionales en el alcance de la invención serán aparentes para aquellos expertos en la técnica una vez se tenga el beneficio de esta divulgación.

EJEMPLOS

Ejemplo 1A. Preparación de ejemplos inventivos

Ejemplo Inventivo E1-E2

Óxido de cinc dopado con hierro, manganeso y cobre se preparó mediante un proceso sol-gel utilizando dehidrato de acetato de cinc y hexahidrato de cloruro de hierro (II), cloruro de manganeso (II) y cloruro de cobre (II). En un matraz de 100 ml, se combinaron 20 ml de agua destilada y 30 ml de trietanolamina y 2 ml de etanol se añadieron en forma de gotas con agitación continua y se obtuvo una solución visiblemente homogénea. En otro matraz, se preparó 0,5 M de hexahidrato de cloruro de hierro (II) (6,78 g de cloruro de hierro en 50 mL de agua). En un tercer matraz, se preparó 0,5 de dihidrato de acetato de cinc. En otro matraz, se preparó 0,5 M de cloruro de

manganeso (II). En otro matraz más, se preparó 0,5M de cloruro de cobre (II). Las soluciones se dejaron agitando durante 2-3 horas. En un matraz de 500 ml la mezcla TEA/agua así como la solución de acetato de cinc y solución de cloruro de hierro (II) se mezclaron.

Para el Ejemplo Inventivo E1, se añadió suficiente solución de cloruro de hierro (II) para proporcionar 0,2375% por peso de cationes de hierro en relación con la parte catiónica total (cinc más hierro más manganeso más cobre). Se añadió suficiente solución de cloruro de manganeso (II) para proporcionar 0,475% de cationes de manganeso en relación con la parte catiónica total. Se añadió suficiente solución de cloruro de cobre (II) para proporcionar 0,2375% de cationes de cobre en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de hierro, manganeso y cobre en relación con la parte catiónica total, y la proporción de cationes añadidos de manganeso:cobre:hierro fue 2:1:1.

Para el Ejemplo Inventivo E2, se añadió suficiente solución de cloruro de hierro (II) para proporcionar 0,2375% por peso de cationes de hierro en relación con la parte catiónica total (cinc más hierro más manganeso más cobre). Se añadió suficiente solución de cloruro de manganeso (II) para proporcionar 0,2375% de cationes de manganeso en relación con la parte catiónica total. Se añadió suficiente solución de cloruro de cobre (II) para proporcionar 0,475% de cationes de cobre en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de hierro, manganeso y cobre en relación con la parte catiónica total, y la proporción de cationes añadidos de manganeso:cobre:hierro fue 1:2:1.

Ejemplo Comparativo C1

Se preparó óxido de cinc dopado con hierro, manganeso y cobre mediante un proceso sol-gel usando hexahidrato de cloruro de hierro (II), cloruro de manganeso (II) y cloruro de cobre (II) de una manera similar a los Ejemplos Inventivos E1-E2, excepto que se añadió suficiente solución de cloruro de hierro (II) para proporcionar 0,317% por peso de cationes de hierro en relación con la parte catiónica total (cinc más hierro más manganeso más cobre). Se añadió suficiente solución de cloruro de manganeso (II) para proporcionar 0,317% de cationes de manganeso en relación con la parte catiónica total. Se añadió suficiente solución de cloruro de cobre (II) para proporcionar 0,317% de cationes de cobre en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de hierro, manganeso y cobre en relación con la parte catiónica total, y la proporción de cationes añadidos de manganeso:cobre:hierro fue 1:1:1.

Ejemplo Comparativo C2

Se preparó óxido de cinc dopado con manganeso y cobre mediante un proceso sol-gel de una manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos Inventivos E1-E2, excepto que se omitió el hexahidrato de cloruro de hierro (II). Se añadió suficiente solución de cloruro de manganeso (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total (cinc más manganeso más cobre). Se añadió suficiente solución de cloruro de cobre (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de manganeso e iones de cobre en relación con la parte catiónica total.

Ejemplo Comparativo C3

Se preparó óxido de cinc dopado con hierro y cobre mediante un proceso sol-gel de una manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos Inventivos E1-E2, excepto que se omitió el cloruro de manganeso (II). Se añadió suficiente solución de cloruro de cobre (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total (cinc más hierro más cobre). Se añadió suficiente solución de cloruro de hierro (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de hierro e iones de cobre en relación con la parte catiónica total.

Ejemplo Comparativo C4

Se preparó óxido de cinc dopado con manganeso y hierro mediante un proceso sol-gel de una manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos Inventivos E1-E2, excepto que se omitió el cloruro de hierro cobre (II). Se añadió suficiente solución de cloruro de manganeso (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total (cinc más hierro más manganeso). Se añadió suficiente solución de cloruro de hierro (II) para proporcionar 0,475% de manganeso en relación con la parte catiónica total. Por consiguiente, la cantidad total de dopante añadido fuer 0,95% por ciento por peso de cationes combinados de manganeso e iones de cobre en relación con la parte catiónica total.

Ejemplo 1B. Análisis espectrofotométrico de muestras de óxido de cinc

Los ejemplos comparativos C1-C4 y los Ejemplos Inventivos E1-E2 se dispersaron por separado a una concentración por peso de 5% en petrolato. Además, un óxido de cinc comercialmente disponible, Z-Cote HP1, comercialmente disponible en BASF de Ludwigshafen, Alemania, también se dispersó en petrolato. Cada una de estas muestras de prueba se evaluó para espectro de absorbancia de UV para Vitro-Skin (disponible en Innovative Measurement Solutions de Milford, Connecticut) y usando un espectrofotómetro (Labsphere, North Sutton, NH., Estados Unidos).

El material de prueba se trató extendiendo uniformemente sobre Vitro-Skin aplicando 2mg/cm^2 y comparando con Vitro-Skin sin tratar. La absorbancia se midió usando un analizador de transmisión calibrado Labsphere UV-1000S UV (Labsphere, North Sutton, NH., Estados Unidos). Para cada lote de muestra sintetizada, esto de repite por duplicado. Las medidas de absorbancia se usaron para calcular el factor de protección solar (FPS) y la absorbancia en una longitud de onda de 350 nm.

La asbsorbancia se calcula usando la fórmula más abajo, donde λ es la longitud de onda de 350 nm, I_1 es la intensidad incidente de energía electromagnética en 350 nm e I_0 es la intensidad transmitida en 350 nm.

$$A_\lambda = -\ln (I_1/I_0)$$

La intensidad de absorbancia en 350 nm es la intensidad de absorbancia en esa longitud de onda particular. FPS in vitro e Intensidad de Absorbancia en 350 nm se presentan en la Tabla 1. Donde la síntesis se repite por triplicado, los valores estándares de desviación para FPS in vitro e Intensidad de Absorbancia en 350 nm también se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Cationes	Proporción de catión	Intensidad de absorbacnica en 350 nm
Ejemplo Inventivo E1	Mn:Cu:Fe	2:1:1	0,227/+1,048
Ejemplo Inventivo E2	Mn:Cu:Fe	1:2:1	0,271
Ejemplo Comparativo C1	Mn:Cu:Fe	1:1:1	0,110
Ejemplo Comparativo C2	Mn:Cu	1:1	0,110
Ejemplo Comparativo C3	Cu:Fe	1:1	0,081
Ejemplo Comparativo C4	Mn:Fe	1:1	0,161/+0,018

La absorbancia de los Ejemplos Inventivos E1-E2 y los Ejemplos Comparativos C1C4 se muestran en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 1 más arriba, los ejemplos inventivos son óxidos de metal que tienen una parte catiónica que es más de 99% de cinc, donde la parte catiónica comprende además una primera parte dopante de hierro y una segunda parte consistente en manganeso y cobre, donde la concentración de la segunda parte dopante es mayor que dos veces la concentración de la primera parte dopante de hierro. La absorbancia en 350 nm de los ejemplos inventivos es 68% más alta que el doble del Ejemplo Comparativo 45.

A partir de las mediciones de absorbancia, se determinó la cantidad relativa de absorbancia en la longitud de onda larga UVA-I y la región visible del espectro (la región del espectro que es típicamente absorbida menos por protectores solares convencionales, sigue siendo responsable de los efectos biológicos dañinos) en comparación con la absorbancia de longitud de onda corta. Esta proporción de absorbancia en longitudes de onda largas con absorbancia en longitudes de onda más coartas proporciona así una base para comparar la habilidad de los varios óxidos de cinc particulados dopados para absorber en esta región del espectro. Especificamente, una “Proporción de Absorbancia Larga-Corta” (LSAR) se determinó para cada muestra integrando (sumando) la absorbancia de longitudes de onda que oscilan entre 380 nm y 410 nm y dividiendo esto entre la integración (suma) de absorbancia

de longitudes de onda que oscilan entre 340 nm y 350 nm. La proporción de absorbancia larga-corta media se presenta en la Tabla 2, donde la síntesis se realizó por triplicado, los resultados estándares de desviación también se presentan en la Tabla 2 como valores no cero. Los resultados para muestra de óxido de cinc dopados se muestran en la Tabla 2.

La proporción de absorbancia larga-corta de los Ejemplos Inventivos E1-E2 y los Ejemplos Comparativos C1-C4 se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Cationes	Proporción de catión	LSAR media /Desv. Est.
Ejemplo Inventivo E1	Mn:Cu:Fe	2:1:1	1,72 / 0,078
Ejemplo Inventivo E2	Mn:Cu:Fe	1:2:1	1,51

Una lista no exhaustiva de la divulgación se expone en las siguientes cláusulas numeradas:

Cláusula 1. Un óxido de metal particulado que comprende una parte catiónica, donde la parte catiónica comprende una parte de cinc, una primer parte dopante de hierro y una segunda parte dopante consistente en manganeso y cobre, donde la parte de cinc es aproximadamente 99 por ciento por peso o más de la parte catiónica, y donde el porcentaje de peso de la segunda parte dopante es mayor que dos veces el porcentaje de peso de la parte dopante de hierro.

Cláusula 2. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 2,25:1.

Cláusula 3. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 2,5:1.

Cláusula 4. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 3:1.

Cláusula 5. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde el porcentaje de peso de manganeso en la segunda parte dopante es mayor que el porcentaje de peso de cobre en la segunda parte dopante.

Cláusula 6. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde el porcentaje de peso de cobre en la segunda parte dopante es mayor que el porcentaje de peso de manganeso en la segunda parte dopante.

Cláusula 7. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente.

Cláusula 8. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente y la parte dopante de hierro es divalente.

Cláusula 9. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente y la primera parte dopante de hierro es trivalente.

Cláusula 10. El óxido de metal particulado de la cláusula 1 donde la parte dopante de manganeso es divalente, la parte dopante de cobre es divalente y la primera parte dopante de hierro es divalente.

Cláusula 11. El óxido de metal particulado de la cláusula 1, donde la parte catiónica consiste esencialmetne en la parte de cinc, la primer aparte dopante de hierro y la segunda parte dopante consiste en manganeso y cobre.

Cláusula 12. Una composición de protección solar que comprende un transportador cosméticamente aceptable y el óxido de metal particulado de la cláusula 1.

REIVINDICACIONES

1. Un óxido de metal particulado que comprende una parte catiónica, donde la parte catiónica comprende una parte de cinc, una primer parte dopante de hierro y una segunda parte dopante consistente en manganeso y cobre, donde la parte de cinc es 99 por ciento por peso o más de la parte catiónica, y donde el porcentaje de peso de la segunda parte dopante es mayor que dos veces el porcentaje de peso de la parte dopante de hierro.

2. El óxido de metal particulado de la reivindicación 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 2,25:1.

3. El óxido de metal particulado de la reivindicación 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 2,5:1.

4. El óxido de metal particulado de la reivindicación 1 donde la segunda parte dopante está presente en una proporción con la primera parte dopante de hierro que es al menos 3:1.

5. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el porcentaje de peso de manganeso en la segunda parte dopante es mayor que el porcentaje de peso de cobre en la segunda parte dopante.

6. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el porcentaje de peso de cobre en la segunda parte dopante es mayor que el porcentaje de peso de manganeso en la segunda parte dopante.

7. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente.

8. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente y la parte dopante de hierro es divalente.

9. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el manganeso en la segunda parte dopante es divalente y la primera parte dopante de hierro es trivalente.

10. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde la parte dopante de manganeso es divalente, la parte dopante de cobre es divalente y la primera parte dopante de hierro es divalente.

11. El óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la parte catiónica consiste en la parte de cinc, la primer aparte dopante de hierro y la segunda parte dopante consiste en manganeso y cobre.

12. Una composición de protección solar que comprende un transportador cosméticamente aceptable y el óxido de metal particulado de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.