

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 935**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36	(2006.01)
C01G 23/053	(2006.01)
C08K 9/02	(2006.01)
C01B 13/14	(2006.01)
C01B 13/36	(2006.01)
C08K 9/04	(2006.01)
A61K 8/19	(2006.01)
A61K 8/29	(2006.01)
A61Q 17/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2001 PCT/GB2001/02781**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2002 WO02000797**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2001 E 01943616 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 1294812**

54 Título: **Óxido metálico en partículas**

30 Prioridad:

26.06.2000 GB 0015381

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2017

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
COWICK HALL SNAITH GOOLE
EAST YORKSHIRE DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**DRANSFIELD, GRAHAM PAUL;
CUTTER, SUSAN y
LYTH, PHILIP LAURENCE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 636 935 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

Óxido metálico en partículas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un óxido metálico en partículas, una dispersión de óxido metálico y en particular a su uso en un producto de filtro solar.

Antecedentes

10 Los óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro se han empleado como atenuadores de luz ultravioleta en aplicaciones tales como filtros solares, películas de plástico y resinas. Debido a la creciente reserva de la relación entre la luz ultravioleta y el cáncer de piel, ha habido un creciente requerimiento de protección frente a la luz ultravioleta en productos habituales del cuidado de la piel y productos cosméticos. Lamentablemente, productos existentes de óxido metálico disponibles comercialmente, tales como dióxido de titanio, no son suficientemente transparentes y pueden tener un efecto blanqueador inaceptable cuando se usan sobre la piel. Hay necesidad de un óxido metálico que presente una transparencia mejorada, un blanqueamiento reducido y que proporcione un espectro amplio de protección frente al espectro de luz ultravioleta.

Revisión de la técnica anterior

15 El documento GB-2206339-A está dirigido a una dispersión en aceite de partículas de dióxido de titanio que tienen un tamaño de partícula del intervalo de 0,01 a 0,15 micrómetros.

El documento GB-2205088-A describe dióxido de titanio acicular en partículas que tiene una capa de revestimiento de óxido de aluminio y óxido de silicio.

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

El documento US-5068056 describe una dispersión acuosa de dióxido de titanio acicular de partículas finas que contiene de 20 a 60% en peso de sólidos y un dispersante policarboxílico en la preparación de cremas solares.

25 El documento EP-0599492 da a conocer dióxido de titanio en partículas con un tamaño medio de partícula de 0,005 a 0,15 micrómetros y un revestimiento de óxido de zinc u óxido de zinc hidratado para absorbancia de luz UV.

El documento EP-0988853 da cuenta de una preparación cosmética de un polvo de óxido metálico revestido con sílice con un espesor de sílice de 0,1 a 100 nm de espesor.

Sumario de la invención

30 Los investigadores han descubierto ahora sorprendentemente un óxido metálico mejorado que supera o reduce significativamente al menos uno de los problemas antes mencionados.

35 Consecuentemente, la presente invención proporciona un óxido metálico en partículas que comprende un óxido de titanio, zinc o hierro en el que la longitud media de partículas primarias está en el intervalo de 50 a 90 nm, la anchura media de las partículas primarias está en el intervalo de 5 a 20 nm y el diámetro medio en volumen de las partículas secundarias es inferior a 45 nm.

La presente invención proporciona además un óxido metálico en partículas que comprende un óxido de titanio, zinc o hierro en el que la longitud media de las partículas primarias está en el intervalo de 50 a 90 nm, la anchura media de las partículas primarias está en el intervalo de 5 a 20 nm y el diámetro en volumen de partícula es inferior a 45 nm.

40 La invención proporciona además un óxido metálico en partículas que comprende un óxido de titanio, zinc o hierro en el que la longitud media de partículas primarias está en el intervalo de 55 a 85 nm, la anchura media de las partículas primarias está en el intervalo de 8 a 19 nm y al menos 70% de las partículas primarias tiene la longitud de 55 a 85 nm.

45 La invención proporciona además un óxido metálico en partículas que comprende un óxido de titanio, zinc o hierro, opcionalmente hidrófobo, que tiene un coeficiente de extinción de 524 (E_{524}) en el intervalo de 0,2 a 0,7 l/g/cm, un coeficiente de extinción de 450 nm (E_{450}) en el intervalo de 0,5 a 1,5 l/g/cm, un coeficiente de extinción de 360 nm (E_{360}) en el intervalo de 4 a 8 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 308 nm (E_{308}) en el intervalo de 40 a 60 l/g/cm, un coeficiente máximo de extinción $E(\max)$ en el intervalo de 50 a 70 l/g/cm y un $\lambda(\max)$ en el intervalo de 270 a

290 nm.

La invención proporciona además un producto crema solar que comprende un óxido metálico o dispersión como se define aquí.

5 La invención proporciona además el uso de un óxido metálico o dispersión según se define aquí en la manufactura de una crema solar que tiene reducida blancura.

El óxido metálico usado en la presente invención comprende un óxido de titanio, zinc o hierro, y más preferiblemente el óxido metálico es dióxido de titanio.

10 Las partículas de dióxido de titanio preferidas comprenden anatasa y/o forma de cristal de rutilo. Las partículas de dióxido de titanio preferiblemente comprenden una porción mayoritaria de rutilo, más preferiblemente mayor que 60% en peso, en particular mayor que 70%, y especialmente mayor que 80% en peso de rutilo. Las partículas de dióxido de titanio preferiblemente contienen en el intervalo de 0,01 a 5%, más preferiblemente, de 0,1 a 2% y en particular de 0,2 a 0,5% en peso de anatasa. Además, las partículas de dióxido de titanio preferiblemente comprenden menos de 40%, más preferiblemente menos de 30% y, en particular menos de 25% en peso de dióxido de titanio amorfo. Las partículas básicas se pueden preparar por procedimientos estándar, tales como el uso del procedimiento del cloruro, o el del sulfato, o por hidrólisis de un compuesto de titanio apropiado, tal como oxidiclорuro de titanio o un titanato orgánico o inorgánico, o por oxidación de un compuesto de titanio oxidable, por ejemplo en fase de vapor. Preferiblemente las partículas de dióxido de titanio se preparan por hidrólisis de un compuesto de titanio, en particular oxidiclорuro de titanio.

20 Preferiblemente las partículas individuales o primarias de óxido metálico tienen forma acicular y tienen un eje largo (dimensión longitud máxima) y eje corto (dimensión o anchura corta). El tercer eje de las partículas (o espesor) tiene aproximadamente las mismas dimensiones que la anchura. El tamaño de una partícula se puede determinar usando microscopía electrónica. El tamaño de una partícula se puede determinar midiendo la longitud y la anchura de una partícula de carga seleccionada de una imagen fotográfica hecha con un microscopio electrónico de transmisión. Se pueden determinar valores medios a partir de las mediciones de al menos 300 partículas, como se describe aquí.

25 La longitud numérica media de las partículas primarias de óxido metálico está en el intervalo de 50 a 90, preferiblemente de 55 a 85, más preferiblemente de 60 a 80 nm, en particular de 65 a 77 nm, y especialmente de 69 a 73 nm. La anchura media numérica de las partículas está en el intervalo de 5 a 20 nm, preferiblemente de 8 a 19, más preferiblemente de 10 a 18 nm, en particular de 12 a 17 y especialmente de 14 a 16 nm.

30 La distribución en tamaño de las partículas primarias de óxido metálico puede tener también un efecto significativo sobre las propiedades de, por ejemplo, un producto solar que comprende el óxido metálico. En una realización preferente de la invención, adecuadamente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, en particular al menos 70% y en especial al menos 80% en número de partículas tienen una anchura dentro de los intervalos antes preferidos dados para la anchura media. Además, adecuadamente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, en particular al menos 70% y especialmente al menos 80% del número de partículas tiene una anchura dentro de los intervalos preferidos dados para la anchura media.

40 Preferiblemente las partículas primarias de óxido metálico tienen una relación de aspecto medio $d_1:d_2$ (siendo d_1 y d_2 , respectivamente, la longitud y anchura de la partícula) en el intervalo de 2,0 a 8,0:1, más preferiblemente de 3,0 a 6,5:1, en particular de 4,0 a 6,0:1 y especialmente de 4,5 a 5,5:1.

45 Preferiblemente las partículas primarias de óxido metálico tienen un diámetro de volumen de partícula medio (diámetro esférico equivalente que corresponde a 50% del diámetro de todas las partículas, leído en la curva de distribución cumulativa que relaciona el de volumen con el diámetro de las partículas – con frecuencia denominado valor de “ $D(v,0,5)$ ” medido como se describe aquí, en el intervalo de 25 a 35 nm, más preferiblemente de 27 a 33 nm, en particular de 28 a 32 nm y especialmente de 29 a 31 nm.

50 En una realización de la invención, las partículas primarias de óxido metálico se agregan formando agregaciones 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 el procesamiento siguiente. El número medio de partículas primarias de óxido metálico presente en las partículas secundarias de acuerdo con la presente invención adecuadamente está presente en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 1,05 a 8, más preferiblemente de 1,1 a 5, en particular de 1,3 a 3 y especialmente de 1,4 a 2,0. Así, estadísticamente al menos parte de las partículas secundarias puede contener sólo una partícula primaria, esto es, algunas partículas primarias son también partículas secundarias. El término partículas “secundarias” se usa en parte como una marca para referirse a resultados de tamaño de

partícula usando una técnica particular, como se describe aquí.

El óxido metálico en partículas de acuerdo con la presente invención tiene un diámetro de partícula de volumen medio (diámetro esférico equivalente que corresponde a 50% del volumen de todas las partículas) denominado con frecuencia valor de "D(v,0,5)" de las partículas secundarias, medido como se describe aquí, de menos de 45 nm, preferiblemente en el intervalo de 30 a 40, más preferiblemente de 32 a 38 nm, particularmente de 33 a 37 y especialmente de 34 a 36 nm.

La distribución en tamaño de las partículas primarias de óxido metálico puede tener también un efecto significativo sobre las propiedades de, por ejemplo, un producto solar que tiene las propiedades requeridas. Preferiblemente, las partículas de óxido metálico tienen no más de 16% en volumen de partículas que tienen un diámetro de volumen inferior a 20 nm, más preferiblemente inferior a 24 nm, en particular inferior a 28 nm y especialmente inferior a 32 nm. Además, las partículas de óxido metálico preferiblemente tienen más de 84% en volumen de partículas que tienen un diámetro de volumen de menos de 70 nm, más preferiblemente de menos de 60 nm, en particular, de menos de 50 m y especialmente menos de 40 nm.

Se prefiere que ninguna de las partículas de óxido metálico secundarias tenga un tamaño de partícula real que exceda de 150 nm. Las partículas de un tamaño superior a éste se pueden eliminar por procedimientos de mecanización conocidos en la técnica. Sin embargo, estas operaciones no dan siempre buenos resultados al tratar de eliminar partículas mayores que las interesadas. En la práctica, por lo tanto, el tamaño del 95%, preferiblemente el 99%, en volumen de las partículas no deberá exceder de 150 nm.

El tamaño de partícula de las partículas secundarias de óxido metálico descritas aquí se puede medir por microscopía electrónica, recuento, análisis por sedimentación, y dispersión estática o dinámica de la luz. Se prefieren las técnicas basadas en análisis por sedimentación. El tamaño de partícula medio se puede determinar trazando una curva de distribución cumulativa que representa el porcentaje de volumen de partícula bajo los tamaños de partícula escogidos y midiendo el 50° porcentual. El diámetro de volumen de partícula media de las partículas secundarias de óxido metálico se mide adecuadamente usando un medidor de partículas Brookhaven, como se describe aquí.

En una realización particularmente preferida de la invención, las partículas de óxido metálico tienen una superficie específica BET, medida como se describe aquí, mayor que 40, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 100, en particular de 60 a 90 y especialmente de 65 a 75 m²/g.

Las partículas de óxido metálico pueden comprender óxido metálico sustancialmente puro, pero en una realización de la invención las partículas tienen un revestimiento inorgánico. Por ejemplo, las partículas de óxido metálico, tales como dióxido de titanio, pueden estar revestidas con óxidos de otros elementos tales como óxidos de aluminio, zirconio o silicio, o mezclas de ellas tales como alúmina y sílice como se indica en el documento GB-2205088-A, cuya mención se incorpora aquí por referencia. La cantidad de revestimiento inorgánico preferida está en el intervalo de 2% a 25%, más preferiblemente de 4% a 20%, en particular de 6% a 15% y especialmente de 8% a 12% en peso, calculada con respecto al peso de partículas de núcleo de óxido metálico. El revestimiento inorgánico se puede aplicar usando diversos métodos conocidos en la técnica. Un procedimiento típico 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 usualmente es ácida o básica, dependiendo de la naturaleza de la sal escogida, y la precipitación del óxido inorgánico se logra ajustando el pH de la dispersión o adición de ácido o álcali, como sea apropiado.

En una realización particularmente preferida, las partículas de óxido metálico se revisten con el fin de hacerlas hidrófobas. Los materiales de revestimiento apropiados repelen el agua, preferiblemente son orgánicos e incluyen ácidos grasos, preferiblemente ácidos grasos que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, tales como ácido láurico, ácido esteárico y ácido isoesteárico, sales de los anteriores ácidos grasos tales como sales sódicas y sales de aluminio, alcoholes grasos tales como alcohol estearílico, y siliconas tales como polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxanos sustituidos y siliconas reactivas tales como metilhidrosiloxano y sus polímeros y copolímeros. Es particularmente preferido el ácido esteárico y/una de sus sales. El revestimiento orgánico se puede aplicar usando cualquier procedimiento convencional. Típicamente, las partículas de óxido metálico se dispersan en agua y se calientan a una temperatura de 50°C a 80°C. Un ácido graso, por ejemplo, se deposita luego sobre las partículas de óxido metálico añadiendo una sal del ácido graso (por ejemplo, estearato sódico) a la dispersión y seguidamente un ácido. Alternativamente, las partículas de óxido metálico se pueden mezclar con una solución del material repelente del agua en un disolvente orgánico, a lo que sigue la evaporación del disolvente. En una realización alternativa de la invención, el material repelente del agua se puede añadir directamente a la dispersión, durante su preparación, de manera que se forme in situ el revestimiento hidrófobo. Generalmente, las partículas se tratan con hasta 25%, más preferiblemente en el intervalo de 3% a 20%, en particular de 6% a 17% y especialmente de 10% a 15% en peso de material orgánico, preferiblemente ácido graso, calculado respecto a las

partículas de núcleo de óxido metálico.

5 En una realización preferente de la invención, las partículas de óxido metálico se pueden revestir con un revestimiento inorgánico y un revestimiento orgánico, secuencialmente o como mezcla. Es preferible aplicar primeramente el revestimiento inorgánico, preferiblemente alúmina, y seguidamente el revestimiento orgánico, preferiblemente ácido graso y/o una de sus sales. Así, las partículas de óxido metálico preferida de acuerdo con la presente invención comprenden (i) en el intervalo de 60% a 98%, más preferiblemente de 65% a 95%, en particular de 70% a 80%, y especialmente de 72% a 78% en peso de óxido metálico, preferiblemente dióxido de titanio con respecto al peso total de partículas, (ii) en el intervalo de 0,5% a 15%, más preferiblemente de 2% a 12%, en particular de 5% a 10% y en especial de 6% a 9% en peso de revestimiento inorgánico, preferiblemente alúmina, con respecto al peso total de partículas, y (iii) en el intervalo de 1% a 21%, más preferiblemente, de 4% a 18%, en particular de 7% a 15% y especialmente de 9% a 12% en peso de revestimiento orgánico, preferiblemente de ácido graso y/o una de sus sales, respecto al peso total de las partículas. Tales partículas de óxido metálico proporcionan una sorprendente combinación de fotoestabilidad y dispersabilidad mejoradas, en particular cuando se dispersan en un medio orgánico adecuado

15 Las partículas de óxido metálico usadas en la presente invención exhiben una transparencia mejorada que preferiblemente tiene un coeficiente de extinción de 524 nm (E_{524}) medido como se describe aquí, o de menos de 2,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,0 en particular de 0,2 a 0,7 y especialmente de 0,3 a 0,5 l/g/cm. Además, las partículas de óxido metálico preferiblemente tienen un coeficiente de extinción a 450 nm (E_{450}) medido como se describe aquí de menos de 3,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,0, en particular de 0,5 a 1,5 y especialmente, de 0,7 a 1,0 l/g/cm.

25 Las partículas de óxido metálico exhiben absorción efectiva de UV, teniendo adecuadamente un coeficiente de extinción de 360 nm (E_{360}) medido como se describe aquí, de más de 3, preferiblemente en el intervalo de 4 a 10, más preferiblemente de 5 a 8, en particular de 5,5 a 7,5 y especialmente de 6 a 7 l/g/cm. Las partículas de óxido metálico preferiblemente tienen también un coeficiente de extinción a 308 nm (E_{308}), medido como se describe aquí, de más de 30, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 65, en particular de 40 a 60 y especialmente de 45 a 55 l/g/cm.

30 Las partículas de óxido metálico preferiblemente tienen un coeficiente de extinción máximo $E(\max)$, medido como se describe aquí, en el intervalo de 40 a 80, más preferiblemente de 45 a 75, en particular de 50 a 70 y especialmente de 55 a 65 l/g/cm. Las partículas de óxido metálico preferiblemente tiene una $\lambda(\max)$ medida como se indica aquí en el intervalo de 260 a 290, más preferiblemente de 265 a 285, en particular de 268 a 280 y especialmente de 270 a 275.

35 Las partículas de óxido metálico exhiben adecuadamente blancura reducida, teniendo preferiblemente un cambio de blancura ΔL de un producto de crema solar que contiene las partículas, medido como se describe aquí, de menos de 3, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2,5 y en particular de 1,0 a 2,0. Además, un producto de crema solar que contiene las partículas preferiblemente tiene un índice de blancura, medido como se describe aquí, de menos de 100%, más preferiblemente en el intervalo de 10% a 80%, en particular de 20% a 60% y especialmente de 30% a 50%.

40 Las partículas de óxido metálico fotografiadas tienen adecuadamente una tendencia baja a grisear, teniendo preferiblemente un índice de "foto-engrisamiento", medido como aquí se describe, de menos de 15, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 10, en particular de 2 a 7 y especialmente de 3 a 5.

45 El óxido metálico en partículas de acuerdo con la presente invención puede estar en forma de polvo que se desplaza libremente. Se puede producir un polvo que tiene el tamaño de partícula requerido para las partículas secundarias de óxido metálico, por procedimientos de mecanización fina conocidos en la técnica. La etapa fina de mecanización se realiza adecuadamente en condiciones de atmósfera de gas seca para reducir la agregación. Se puede usar una herramienta de energía fluida en la que el polvo de óxido metálico agregado se inyecta continuamente en condiciones muy turbulentas en una cámara confinada en la que se producen múltiples colisiones de alta energía en las paredes de la cámara y/o entre los agregados. Luego se traslada el polvo molido a un ciclón y/o filtro de bolsa para la recuperación. El fluido usado en la herramienta de energía puede ser cualquier vapor seco de gas, frío o caliente, o supercalentado.

50 El óxido metálico en partículas se puede formar en una suspensión o preferiblemente una dispersión líquida, en cualquier medio líquido acuoso adecuado o líquido orgánico. Por dispersión líquida se entiende una dispersión verdadera, esto es, en la que las partículas sólidas son estables frente a la agregación. Las partículas en la dispersión están distribuidas de forma relativamente uniforme y son resistentes a sedimentar al dejarlas en mantenimiento, pero si se produce una redeposición, las partículas se pueden redispersar fácilmente por simple agitación.

55

Los materiales cosméticamente aceptables se prefieren como medio líquido. Un medio orgánico útil es un líquido tal como aceite vegetal, por ejemplo, glicéridos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, y alcoholes grasos. Un medio orgánico preferido es un fluido de siloxano, especialmente un dialquilsiloxano oligómero cíclico tal como el pentámero cíclico de dimetilsiloxano, conocido como ciclometicona. Los fluidos alternativos incluyen oligómeros o polímeros lineales de dimetilsiloxano que tienen una fluidez adecuada y el feniltris(trimetilsiloxi) silano (conocido también como feniltrimeticona).

Entre los ejemplos de medios orgánicos adecuados figuran aceite de avocado, benzoato de alquilo C₁₂₋₁₅, etilhexanoato de alquilo C₁₂₋₁₅, lactato de alquilo C₁₂₋₁₅, salicilato de alquilo C₁₂₋₁₅, isoparafina C₁₃₋₁₄, éster de ácido glicólico C₁₈₋₃₆, triglicérido de ácido C₁₈₋₃₆, glicéridos caprílico/cáprico, triglicérido caprílico/cáprico, triglicérido caprílico/cáprico/láurico, triglicérido caprílico/cáprico/linoleico, triglicérido caprílico/cáprico/mirístico/esteárico, triglicérido caprílico /cáprico/esteárico, aceite de ricino, éster de aceite de ricino-silicona, etilhexanoato de cetearilo, isononanoato de cetearilo, palmitato de cetearilo, estearato de cetearilo, dimeticona de cetilo, copoliol de cetil dimeticona, etilhexanoato de cetilo, isoestearato de cetilglicol, isononanoato de cetilo, isononanoato de cetilo, lactato de cetilo, miristato de cetilo, oleato de cetilo, palmitato de cetilo, ricinoleato de cetilo, estearato de cetilo, cocoglicéridos, aceite de nuez de coco, ciclometicona, ciclopentasiloxano, ciclotetrasiloxano, isoestearato de decilo, oleato de decilo, poliglucósido de decilo, adipato de dibutilo, dilinoleato dímero de dietilhexilo, malato de dietilhexilo, adipato de diisopropilo, dilinoleato de dímero de diisopropilo, siloxi silicato de diisoestearoil trimetilolpropano, adipato de diisoestearilo, dilinoleato de dímero de diisoestearilo, malato de diisoestearilo, siloxi silicato de diisoestearil trimetilolpropano, siloxi silicato de dilauril trimetilolpropano, siloxi silicato de dilauril trimetilolpropano, dimeticona ,dimeticona copoliol, dimeticona propil PG-betaína, dimeticonol, isosorbida de dimetilo, maleato de dioctilo, dilonoleato de dímero de dioctilododecilo, benzoato de etilhexilo, cocoato de etilhexilo, etilhexil dimetil PABA, etilhexanoato de etilhexilo, hidroxiestearato de etilhexilo, benzoato de hidroxiestearato de etilhexilo, isononanoato de etilhexilo, isopalmitato de etilhexilo, isoestearato de etilhexilo, laurato de etilhexilo, metoxicinamato de etilhexilo, miristato de etilhexilo, neopentanoato de etilhexilo, oleato de etilhexilo, palmitato de etilhexilo, salicilato de etilhexilo, estearato de etilhexilo, caprato de glicerilo, caprilato de glicerilo, caprilato/caprato de glicerilo, cocoato de glicerilo, dilaurato de glicerilo, dioleato de glicerilo, hidroxiestearato de glicerilo, isoestearato de glicerilo, laurato de glicerilo, oleato de glicerilo, oleato de glicol, ricinoleato de glicol, aceite de semilla de helianthus annuus (girasol híbrido), aceite de semilla de helianthus annuus (girasol), homosalato, laurato de isoamilo, p-metoxicinamato de isoamilo, alcohol isocetílico, behenato de isocetilo, etilhexanoato de isocetilo, isoestearato de isocetilo, laurato de isocetilo, linoleil estearato de isocetilo, miristato de isocetilo, palmitato de isocetilo, salicilato de isocetilo, estearato de isocetilo, estearoil estearato de isocetilo, isohexadecano, isononanoato de isononilo, C12-15-paret-9 carboxilato de isopropilo, isoestearato de isopropilo, lanolato de isopropilo, laurato de isopropilo, linoleato de isopropilo, metoxicinamato de isopropilo, miristato de isopropilo, oleato de isopropilo, palmitato de isopropilo, PPG-2-isodecet-7-carboxilato de isopropilo, ricinoleato de isopropilo, estearato de isopropilo, ácido isoesteárico, alcohol isoestearílico, etilhexanoato de isoestearilo, isononanoato de isoestearoil, isoestearato de isoestearoil, lactato de isoestearilo, miristato de isoestearilo, neopentanoato de isoestearilo, palmitato de isoestearoil, estearoil estearato de isoestearoil, aceite de jojoba, lanolina (aceite de lanolina), aceite de soja maleado, isoestearato de miristilo, lactato de miristilo, miristato de miristilo, neopentanoato de miristilo, estearato de miristilo, octocrileno, octildecanol, octildodecanol, oenothera biennis (aceite de primula), parafina líquida (aceite mineral), PCA dimeticona, tetraisononanoato de pentaeritrito, tetraisoestearato de pentaeritrito, perfluoropolimetilisopropil éter, perseá gratissima (aceite de aguacate), feniltrimeticona, PPG-15 estearil éter, ceteth-3 acetato de propilenglicol, dicaprillato de propilenglicol, dicaprillato/dicaprato de propilenglicol, dipelargonato de propilenglicol, diestearato de propilenglicol, isoceteth-3-acetato de propilenglicol, isoestearato de propilenglicol, laurato de propilenglicol, ricinoleato de propilenglicol, estearato de propilenglicol, prunus dulcis (aceite de almendra dulce), escualano, escualeno, tricaprillina, citrato de tricaprillilo, etilhexanoato de tridecilo, neopentanoato de tridecilo, estearoil estearato de tridecilo, trietilhexanoína, citrato de tritilhexilo, trihidroestearina, citrato de triisocetilo, triisoestearina, citrato de triisoestearilo, triisoestearato de trimetilolpropano, trimetilsiloxisilicato, triticum vulgare (aceite de germen de trigo), aceite de semilla de vitis vinifera (uva) y sus mezclas.

Las dispersiones de óxido metálico pueden contener también un agente dispersante con el fin de mejorar sus propiedades. Preferiblemente el agente dispersante está presente en el intervalo de 1% a 50%, más preferiblemente de 3% a 30%, en particular de 5% a 20% y especialmente de 8% a 15% en peso sobre la base del peso total de las partículas de óxido metálico.

Los agentes dispersantes adecuados para uso en un medio orgánico incluyen ácidos carboxílicos sustituidos, bases de cremas y polihidroxiácidos. Típicamente el agente dispersante puede ser uno que tiene una fórmula X.CO.AR en el que A es un grupo de unión divalente, R es un grupo amino primario, secundario o terciario o una de sus sales con un ácido o un grupo sal de amonio cuaternario y X es el resto de una cadena poliéster que junto con el grupo -CO- deriva de un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula HO-R'-COOH. Como ejemplos de agentes dispersantes están los basados en ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico, ácido graso de ricino hidrogenado que

contiene además de ácido 12-hidroxiesteárico pequeñas cantidades de ácido esteárico y ácido palmítico. También se pueden usarlos agentes dispersantes basados en uno o varios poliésteres o sales de un ácido hidroxicarboxílico y un ácido carboxílico exento de grupos hidroxilo. Se pueden usar compuestos de varios pesos moleculares. Otros agentes dispersantes adecuados son los monoésteres de alcanolamidas de ácido graso y ácidos carboxílicos y sus sales. Las alcanolamidas están basadas en etanolamina, propanolamina o aminoetil etanolamina, por ejemplo. Son agentes dispersantes alternativos los basados en polímeros o copolímeros de ácidos acrílicos o metacrílicos, por ejemplo copolímeros de bloque de tales monómeros. Son otros agentes dispersantes de forma general similar los que tienen grupos epoxi en los radicales constituyentes tales como los basados en los ésteres fosfato etoxilados. El agente dispersante puede ser uno de los mencionados comercialmente como hiperdispersante.

5

Los agentes dispersantes adecuados para uso en un medio acuoso incluyen un ácido acrílico polímero o una de sus sales. Son utilizables sales parcial o totalmente neutralizadas, por ejemplo las sales de metal alcalino y las sales de amonio. Son ejemplos de agentes dispersantes ácidos poliacrílicos, polímeros de ácido acrílico sustituido, copolímeros acrílicos, sales de sodio y/o amonio de ácidos poliacrílicos y sales sódicas y/o amónicas de copolímeros acrílicos. Tales agentes dispersantes se tipifican en sí por el ácido poliacrílico así como sus sales de sodio y amonio y como copolímeros de un ácido acrílico con otros monómeros adecuados tales como un derivado de ácido sulfónico tal como 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico. Los comonomeros polimerizables el ácido acrílico o un ácido acrílico sustituido puede contener también un agrupamiento carboxilo. Usualmente, el agente dispersante tiene un peso molecular de 1.000 a 10.000.

10

15

Un rasgo sorprendente de la presente invención es que se pueden producir dispersiones, en particular en un medio orgánico, que contienen como mínimo 35%, preferiblemente como mínimo 40%, más preferiblemente como mínimo 45%, en particular 50%, especialmente como mínimo 55% y generalmente hasta 60% en peso del peso total de la dispersión, de partículas de óxido metálico.

20

Alternativamente, el óxido metálico puede estar en forma de una loción o crema de una dispersión sólida y/o semisólida. Las dispersiones sólidas o semisólidas adecuadas pueden contener, por ejemplo, en el intervalo de 50% a 90%, preferiblemente de 60% a 85% en peso de óxido metálico en partículas de acuerdo con la presente invención junto con una cualquiera o más del medio líquido considerado aquí, o un material polímero de alto peso molecular, tal como cera.

25

El óxido metálico en partículas y las dispersiones de la presente invención son útiles como ingredientes para preparar composiciones de pantalla solar, especialmente en forma de emulsiones. La dispersión puede contener además aditivos adicionales adecuadas para uso en la aplicación prevista, tal como ingredientes cosméticos convencionales usados en filtros. El óxido metálico en partículas de acuerdo con la presente invención puede proporcionar el único de los atenuadores de luz ultravioleta en un producto filtro solar de acuerdo con la invención, pero también se pueden añadir otros agentes de filtro solar tales como otros óxidos metálicos y/o otros materiales orgánicos. Por ejemplo, las partículas preferidas de dióxido de titanio descritas aquí se pueden usar en combinación con filtros solares comercialmente existentes de dióxido de titanio y/o filtros solares de óxido de zinc. Entre los filtros solares orgánicos adecuados para uso con óxido metálico de acuerdo con la invención figuran ésteres del ácido p-metoxicinámico, ésteres del ácido salicílico, ésteres del ácido p-aminobenzoico, derivados de benzofenona no sulfonada, derivados de dibenzoilmetano y ésteres de ácido 2-cianoacrílico. Entre los ejemplos específicos de filtros orgánicos útiles figuran benzofenona-1, benzofenona-2, benzofenona-3, benzofenona-6, benzofenona-8, benzofenona-12, isopropil dibenzoil metano, butil metoxi dibenzoil metano, etil dihidroxipropil PABA, gliceril PABA, octil dimetil PABA, metoxicinamato de octilo, homosalato, salicilato de octilo, octiltriazaona, octocrileno, etocrileno, antranilato de metilo, y 4-metilbencilidenalcanfor.

30

35

40

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos no limitativos.

45

En esta solicitud, se han usado los siguientes métodos de ensayo para determinar ciertas propiedades de las partículas de óxido metálico.

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

50

55

Se prensó una pequeña cantidad de óxido metálico, típicamente 2 mg, en aproximadamente 2 gotas de un aceite durante un minuto o dos usando la punta de una espátula de acero. La suspensión resultante se diluyó con disolvente y se mojó con la suspensión una rejilla revestida con carbón adecuada para microscopía electrónica de transmisión y se secó en una placa caliente. Se produjeron fotografías de aproximadamente 18 cm x 21 cm de un aumento de tamaño preciso, apropiado. Generalmente se expusieron aproximadamente 300-500 cristales a un espaciado de 2 diámetros. Se clasificó un número mínimo de 300 partículas primarias usando una rejilla transparente consistente en una serie de círculos de un diámetro gradualmente creciente que representaba cristales esféricos. Bajo cada círculo se trazaron series de líneas de elipsoides que representaban esferoides de igual volumen y excentricidad gradualmente creciente. El método básico asume desviaciones estándar de distribución logarítmica normal en el rango 1,2-1,6 (distribuciones más anchas de tamaño de cristal requerirían

muchos más cristales a contar, por ejemplo del orden de 1000). Se ha encontrado que el método de dispersión descrito antes es adecuado para producir distribuciones casi totalmente dispersas de partículas primarias de óxido metálico mientras que se introduce una fractura mínima de cristales. Cualesquier agregados residuales (o partículas secundarias) están suficientemente bien definidos en cuanto a que pueden ser ignorados, y también cualesquier pequeños desechos, incluyéndose en la cuenta sólo partículas primarias.

La longitud media, la anchura media y las distribuciones de tamaño longitud/anchura de las partículas primarias de óxido metálico se pueden calcular a partir de la mediciones anteriores. Análogamente, también se puede calcular el diámetro de volumen medio de partícula de las partículas primarias.

(2) Medida del diámetro de volumen medio de partículas secundarias de óxido metálico

Se produjo una dispersión de partículas de óxido metálico mezclando 10 g de ácido polihidroxiesteárico con 90 g de miristato de isopropilo y añadiendo luego a la solución 100 g de óxido metálico. La mezcla se hizo pasar por una transportadora de lecho horizontal que funcionaba a aproximadamente 1500 rpm y que contenía bolas de circonio medio de trituración durante 15 minutos. La dispersión de partículas de óxido metálico se diluyó a entre 30 y 40 g/l mezclando con miristato de isopropilo. La muestra diluida se analizó en un medidor de partícula Brookhaven BI-XDC a modo de centrifugación, y se midió el diámetro de volumen medio de partícula.

(3) Área de la superficie específica BET de partículas de óxido metálico

El punto singular área de la superficie específica BET se midió usando un Micromeritics Flowsorb II 2300

(4) Cambio de la blancura y el índice de blancura

Se revistió una formulación de filtro solar sobre la superficie de una tarjeta negra brillante y se rebajó usando una barra K del número 2 formando una película de 12 μm de espesor en húmedo. Se dejó secar la película a temperatura ambiente durante 10 minutos y se midió la blancura del revestimiento sobre la superficie negra (L_F) medida usando un colorímetro Minolta CR300. Se calculó el cambio de blancura ΔL sustrayendo la del sustrato (L_S) de la blancura del revestimiento (L_F). El índice de blancura es el cambio de porcentaje de blancura ΔL en comparación con un patrón de dióxido de titanio (valor = 100%) (Tayca MT100T (ex Tyca Corporation)).

(5) Índice de foto-engrisamiento

Se puso una dispersión de óxido metálico dentro de una celda acrílica de 6 cm x 3 cm (que contenía 2 cm x 1,5 cm de espacio) y se impermeabilizó la celda para el aire pegando sobre la cabecera un porta de vidrio, asegurando que no hubiera burbujas. Se midió la blancura inicial (L_i) usando un colorímetro Minolta CR300. La celda se puso entonces en un expositor giratorio a 30 rpm y se expuso a luz UV durante 2 horas (una lámpara que contenía 4 TL29D, 16/09 tubos montados a 12 cm de la celda) y se midió la blancura (L_T). El índice de foto-engrisamiento $\Delta L = L_i - L_T$.

Ejemplos

Ejemplo 1

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 se aumentó la temperatura a más de 70°C, calentando a una velocidad de aproximadamente 1°C/min, y se continuó la agitación durante al menos otros 60 minutos. Luego se neutralizó la mezcla añadiendo NaOH en solución acuosa y se dejó enfriar por debajo de 70°C.

A la dispersión resultante se añadió una solución alcalina de aluminato sódico, equivalente a 7% en peso de Al_2O_3 sobre el peso de TiO_2 . La temperatura se mantuvo por debajo de 70°C durante la adición. Se aumentó luego la temperatura a más de 70°C y se agitó durante al menos otros 10 minutos. Se añadió estearato sódico equivalente a 12,5% en peso de estearato sobre peso de TiO_2 y la mezcla de reacción se agitó nuevamente durante 10 minutos

La dispersión se neutralizó a pH 6,5 a 7,0 añadiendo 36% de solución de ácido clorhídrico en 30 minutos. La suspensión neutralizada se envejeció durante 15 minutos mientras que se agitaba. Luego se filtró la suspensión para producir una torta de filtro de pastel y luego se lavó repetidamente con agua desmineralizada hasta que la conductividad de la torta (cuando se vuelve a suspender una muestra pequeña fue de menos de 100g/l) fue inferior a 500 μs . Se secó la torta del filtro en un horno a 105°C durante 16 horas y luego se micropulverizó con un molino de martillo para producir dióxido de titanio en partículas.

Se produjo una suspensión mezclando 10 g de ácido polihidroxiesteárico con 90 g de miristato de isopropilo y añadiendo luego a la solución 100 g de dióxido de titanio producido antes. La mezcla se hizo pasar durante 15 min

por una transportadora de cinta horizontal, que giraba a aproximadamente 1500 rpm y que contenía bolitas de circonio como medio triturador.

La dispersión se sometió a los procedimientos de ensayo descritos aquí y el dióxido de titanio presentó las propiedades siguientes.

5 Partículas primarias

- (i) Longitud media = 71 nm,
- (ii) Anchura media = 15,2 nm
- (iii) Relación de aspecto medio = 4,7
- (iv) nº de partículas que tienen una longitud dentro de 55 a 85 = 79% y

10 (v) D (v,0,5) = 30 nm.

Partículas secundarias

- (i) D (v,0,5) = 35 nm
- (ii) El 16% C en volumen de partícula que tienen un diámetro de volumen de menos de 27 nm,
- (iii) El 84% en volumen de partículas que tienen un diámetro de volumen de menos de 46 nm,
- 15 (iv) área de superficie específica = 70 m²/g y
- (v) Índice de foto-engrisamiento = 7

Se diluyó con ciclohexano (100 ml) una muestra (0,1 g) de dispersión laminada de dióxido de titanio producido antes . Esta muestra diluida se diluyó más con ciclohexano en la relación muestra:ciclohexano de 1:19.. La dilución total fue 1:20.000.

20 Luego la muestra diluida se puso en un espectrofotómetro (Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS) con 1 cm de longitud de paso, y se midió la absorbancia de UV y luz visible. Se calcularon los coeficientes de extinción a partir de $A=E \cdot c \cdot l$ en la que A = absorbancia, E = coeficiente de extinción en litros por cm, c = concentración en gamos por litro y l = longitud de paso en cm.

Los resultados fueron los siguientes:

E_{524}	E_{450}	E_{308}	$E_{(360)}$	E(max)	$\lambda(\text{max})$
0,4	0,9	43,4	5,6	64,7	273

25 Ejemplo 2

Esta dispersión de dióxido de titanio producida en el Ejemplo 1 se usó para preparar una formulación de filtro solar que tenía la composición siguiente

% en peso

Fase A

Arlacel P135 (ex Uniqema)	2,0
Arlamol HD P135 (ex Uniqema)	5,0
AEC ciclometicona (Pentámero) (ex A&E Connock Ltd.)	5,6
Aceite de jojoba) (ex A&E Connock Ltd.)	4,0
Arlamol E (Ex Uniqema)	2,4
Cera de Candelilla (ex Eggar& Co. Chemicals Ltd.)	1,0
Estearato magnésico	0,7
Dispersión producida antes de dióxido de titanio	12,0

ES 2 636 935 T3

Fase B

Allantoin (ex Uniqema)	0,2
Atlas G-2330 (ex Uniqema)	3,0
D-Pantenol (ex Roche Products Ltd.)	0,8
Sulfato magnésico	0,7
Agua	61,6
Conservante	1,0

Los ingredientes de fase A se mezclaron y calentaron a 75-80°C. Los ingredientes de fase B se mezclaron a 75-80°C y se añadieron lentamente a la fase A mezclando intensivamente, a lo que siguió una agitación con una mezcladora Silverson durante 2 minutos. Finalmente se enfrió la mezcla con agitación intensiva.

- 5 El cambio de la blancura ΔL fue de 1,84 y el índice de blancura era 60% para el anterior filtro solar. El Factor de Protección Solar del producto de filtro solar se determinó usando el método *in vitro* de Diffey y Ronson, J.Soc. Cosmet.Chem. Vol 40, págs.127-133, 1989, y se obtuvo un valor de 10,7.

Ejemplo 3

- 10 Se repitió el procedimiento del Equipo 1 excepto que el dióxido de titanio en partículas micropulverizado se mezcló a una concentración de 100 g/l con miristato de isopropilo/ácido polihidroxiesteárico 9:1 y se laminó con perlas de vidrio de 150 μm (Ballotini grado II) en un molino de arena a pequeña escala.

E_{524}	E_{450}	E_{308}	$E_{(360)}$	$E(\text{max})$	$\lambda(\text{max})$
0,2	0,6	41,8	4,7	62,1	274

Los Ejemplos anteriores ilustran las propiedades mejoradas de óxido metálico, dispersión y producto de forro solar de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un óxido metálico en partículas que comprende un óxido de titanio, zinc o hierro en el que la longitud media de las partículas primarias está en el intervalo de 50 a 90 nm, la anchura media de las partículas primarias está en el intervalo de 5 a 20 nm , y el diámetro de volumen de partícula media de las partículas secundarias es inferior a 45 nm,
2. Una dispersión que comprende partículas de óxido metálico de acuerdo con la reivindicación 1.
3. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende al menos 35% en peso de partículas de óxido metálico.
- 10 4. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3 que comprende un medio dispersante orgánico.
5. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3 que comprende un medio dispersante acuoso
6. Una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 que comprende de 1 a 50% en peso de un agente dispersante, basado en el peso total de partículas de óxido metálico
- 15 7. Un óxido metálico o dispersión metálica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas primarias tienen una longitud media en el intervalo de 55 a 85 nm y una anchura media en el intervalo de 8 a 19 nm.
8. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos 70% de las partículas tienen una longitud en el intervalo de 55 a 85 nm..
- 20 9. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con la reivindicación 8, en el que al menos 70% de las partículas tienen una longitud en el intervalo de 60 a 80 nm
10. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el diámetro de volumen medio de partícula de las partículas primarias está en el intervalo de 28 a 32 nm.
- 25 11. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el diámetro de volumen de partícula media de las partículas secundarias está en el intervalo de 32 a 38 nm.
12. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que no más de 16% en volumen de las partículas secundarias tienen un diámetro de volumen de menos de 24 nm
13. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que más de 84% en volumen de las partículas secundarias tienen un diámetro de volumen de menos de 60 nm.
- 30 14. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con la reivindicación 13, en el que más de 84% en volumen de las partículas secundarias tienen un diámetro de volumen de menos de 50 nm.
15. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el número medio de partículas primarias presente en las partículas secundarias está en el intervalo de 1,3 a 3.
- 35 16. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas son hidrófobas.
17. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con la reivindicación 16, en el que las partículas comprenden un revestimiento orgánico repelente del agua.
18. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas comprenden (i) en el intervalo de 65% a 95% en peso de dióxido de titanio, (ii) en el intervalo de 2% a 12% en peso de revestimiento inorgánico, preferiblemente alúmina, y (iii) en el intervalo de 4% a 18% en peso de revestimiento orgánico, preferiblemente ácido graso y/o sal de ácido graso, todo con respecto al peso total de las partículas.
- 40 19. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción a 524 nm (E_{524}) de menos de 2,0 l/g/cm.
- 45 20. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con la reivindicación 19, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción a 524 nm (E_{524}) en el intervalo de 0,2 a 1,0 l/g/cm.

21. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción de 450 nm (E_{450}) en el intervalo de 0,1 a 2,0 l/g/cm.
22. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción a 360 nm (E_{360}) en el intervalo de 4 a 10 l/g/cm.
- 5 23. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción a 308 nm (E_{308}) en el intervalo de 35 a 65 l/g/cm.
24. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con la reivindicación 23, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción a 308 nm (E_{308}) en el intervalo de 40 a 60 l/g/cm.
- 10 25. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un coeficiente de extinción máximo $E(\max)$ en el intervalo de 45 a 75 l/g/cm.
26. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen una $\lambda(\max)$ en el intervalo de 260 a 290 nm.
- 15 27. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones precedentes, en el que las partículas, opcionalmente hidrófobas, tienen un coeficiente de extinción de 524 nm (E_{524}) en el intervalo de 0,2 a 0,7 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 450 nm (E_{450}) en el intervalo de 0,5 a 1,5 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 360 nm (E_{360}) en el intervalo de 5 a 8 l/g/cm, un coeficiente de extinción a 308 nm (E_{308}) en el intervalo de 40 a 60 l/g/cm, un coeficiente de extinción máximo $E(\max)$ en el intervalo de 45 a 75 l/g/cm, y una $\lambda(\max)$ de 260 a 290 nm.
- 20 28. Un óxido metálico o dispersión de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones precedentes, en el que las partículas tienen un índice de foto-engrisamiento en el intervalo de 1 a 10.
29. Un producto de filtro solar que comprende un óxido o dispersión según se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
30. Un producto de filtro solar de acuerdo con la reivindicación 29 que es transparente cuando se aplica a la piel y tiene un cambio de blancura ΔL en el intervalo de 0,5 a 2,5.
- 25 31. Un producto de filtro solar de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones 29 y 30, que tiene un índice de blancura en el intervalo de 10% a 80%
32. El uso de un óxido metálico o dispersión definido en una cualquier de las reivindicaciones 1 a 28 en la manufactura de un filtro solar que tiene blancura reducida.