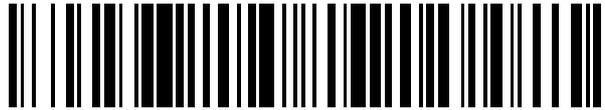


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 042**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36	(2006.01) A61K 8/892	(2006.01)
C09C 1/40	(2006.01) A61K 8/02	(2006.01)
C09C 3/12	(2006.01) B01F 17/00	(2006.01)
C09C 1/00	(2006.01) A61K 8/27	(2006.01)
C09C 1/04	(2006.01) A61K 8/891	(2006.01)
C09C 1/24	(2006.01) A61K 8/19	(2006.01)
C09C 1/30	(2006.01) A61Q 1/02	(2006.01)
B01F 17/54	(2006.01)	
A61K 8/29	(2006.01)	
A61Q 17/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2015 PCT/US2015/042317**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17019026**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2015 E 15754058 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3237548**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polvo recubierto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2018

73 Titular/es:

**NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION
(100.0%)
1319 Marquette Drive
Romeoville, IL 60446, US**

72 Inventor/es:

**SHAH, KUSHAL;
SARKAS, HARRY W. y
MURRY, PATRICK G.**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 688 042 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

Procedimiento para la producción de un polvo recubierto

5 ANTECEDENTES

[0001] Las partículas se añaden para mejorar y modificar las propiedades de muchos tipos diferentes de composiciones y productos. Los ejemplos incluyen partículas que absorben la luz ultravioleta (UV), pigmentos, colorantes, rellenos, agentes matificantes, partículas difusoras ópticas, partículas resistentes a la abrasión, modificadores de la viscosidad, partículas magnéticas y partículas reflectantes. Especialmente en el caso de las nanopartículas, un porcentaje en peso muy pequeño (% en peso) de las partículas añadidas a la composición o producto puede afectar drásticamente a las propiedades. Con el fin de ser eficaces a porcentajes en peso tan bajos, las partículas deben permanecer dispersas y químicamente estables, tanto durante la producción como durante el uso de la composición o producto. Estos problemas aumentan a medida que se reducen las dimensiones de las partículas y al aumento en el área de superficie total, respecto al peso.

[0002] La inestabilidad química puede ser el resultado de la reacción de las partículas con otros reactivos, así como con agentes presentes en el ambiente, durante cualquiera de las fases de la composición o el producto, tales como la fabricación, almacenamiento y uso. La inestabilidad química puede empeorar por factores ambientales, tales como la exposición a la luz visible y UV, o la exposición a temperaturas elevadas. La agregación de partículas o mala dispersabilidad con frecuencia es el resultado de la incompatibilidad de la superficie de las partículas con los componentes fluidos, en especial las interacciones hidrófobas/hidrófilas y electrostáticas incompatibles con disolventes u otros aditivos particulados. La agregación de partículas o mala dispersabilidad también puede agravarse por factores ambientales, tal como la exposición a temperaturas elevadas o tiempos de almacenamiento prolongados. Para el transporte a gran escala y facilidad de manipulación, a menudo es deseable preparar dispersiones líquidas con una elevada carga en peso de nanopartículas.

[0003] Las partículas que comprenden óxidos son particularmente adecuadas como aditivos, especialmente las partículas que contienen óxidos de zinc, óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de hierro y/u óxidos de metales de tierras raras. Estos óxidos son termodinámicamente estables, comúnmente son incapaces de reaccionar con oxígeno ambiental, y tienden a ser menos reactivos con agua que muchos otros óxidos y materiales que no son óxidos. Estos materiales óxidos se han utilizado como pigmentos y abrasivos durante siglos. Las nanopartículas que consisten en ciertos óxidos metálicos, principalmente óxidos de titanio, son de interés particular para uso en las composiciones de recubrimiento, debido a que normalmente son incoloros y transparentes a la luz visible, y proporcionan protección contra la exposición a la luz UV; sin embargo, tienden a tener mala fotoestabilidad, causada por el comportamiento fotocatalítico de estos óxidos. En preparaciones cosméticas, la mala fotoestabilidad con frecuencia se manifiesta como un cambio de color y no es aceptable para productos tópicos comerciales para piel. La mala fotoestabilidad también interfiere con el uso en pacientes u otros recubrimientos de productos, lo que ocasiona reactividad y formación de agregados (chalking out).

[0004] Con el fin de mejorar la dispersabilidad en fluidos no acuosos, las partículas se han recubierto o tratado superficialmente con reactivos hidrófobos. Los recubrimientos y tratamientos de superficie también se han utilizado para mejorar la estabilidad química, incluyendo la fotoestabilidad del titanio y otros óxidos.

[0005] T-Cote 031 es una titania microfina (óxido de titanio) con un tamaño de partícula medio de menos de 200 nm que se ha tratado con dimeticona (poli(dimetilsiloxano)) en la superficie de la partícula. El tratamiento superficial de dimeticona hidrófoba proporciona compatibilidad con aceites no acuosos que sirven como portadores líquidos en una variedad de productos. Aunque este material nanoparticulado se utiliza para producir dispersiones a elevada carga en peso, una deficiencia importante en la fotoestabilidad impide su uso en dispersiones destinadas a uso comercial. El rendimiento de T-Cote 031 indica que un tratamiento simple de dimeticona no es suficiente para mejorar la fotoestabilidad, ya que la fotoestabilidad de este material es casi indistinguible de la titania microfina no recubierta.

[0006] El Aeroxide T805 es un polvo de dióxido de titanio ahumado que se ha tratado para formar porciones de octilsilano ($\text{H}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{O})_3$) en la superficie de la partícula. Probablemente, el recubrimiento de octilsilano se aplica haciendo reaccionar la superficie de la partícula con un alcoxi octilsilano trifuncional como trietoxi octilsilano. Aunque este tratamiento no hace que la superficie de titania sea completamente inerte, proporciona suficiente estabilidad química para algunas aplicaciones comerciales. Aeroxide T805 es suficientemente fotoestable para uso como aditivo en preparaciones cosméticas, y actualmente se utiliza en algunos protectores solares tópicos. Las dispersiones con

alto contenido de sólidos son muy deseables en las formulaciones de protectores solares, dado que permiten alcanzar altos valores de SPF (Factor de protección solar) a la vez que se introduce una mínima cantidad de fluido portador. Sin embargo, se encuentra dificultad cuando se formulan dispersiones con alto contenido de sólidos; comúnmente se forma una pasta. Estas dispersiones con alto contenido de sólidos están disponibles en el comercio, pero por su alta viscosidad, es difícil mezclarlas con otros reactivos y hay tendencia a desperdiciarlas, ya que es difícil retirar todo el material del recipiente de almacenamiento.

[0007] El documento US 5,993,067 describe un procedimiento de preparación de un polvo cerámico recubierto que comprende una pluralidad de partículas cerámicas y un polímero de recubrimiento de injerto en estrella siloxano que incluye al menos una porción de dichas partículas, comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) polimerización de un monómero siloxano tetrafuncional, un monómero siloxano trifuncional, un monómero siloxano difuncional y un monómero siloxano monofuncional; (b) adición de una cantidad de polvo cerámico en un recipiente de reacción; (c) mezclado de alto corte de dicho polvo cerámico durante un tiempo suficiente para humedecer sustancialmente la totalidad de dicha superficie de polvo; (d) adición del polímero siloxano preparado en la etapa (a) en dicho recipiente de reacción que contiene dicho polvo cerámico mezclado de alto corte; (e) mezclado de alto corte de dicho polvo cerámico mezclado de alto corte y dicho polímero siloxano durante un tiempo suficiente para formar un polímero siloxano recubierto de polvo cerámico; y (f) separación de dicho polvo cerámico recubierto de los componentes restantes en dicho recipiente de reacción.

20 RESUMEN

[0008] La invención se define según las reivindicaciones.

[0009] En un primer aspecto, la presente descripción es un polvo recubierto que comprende (a) nanopartículas, y (b) un recubrimiento sobre la superficie de las nanopartículas. El recubrimiento comprende (1) porciones de sílice, (2) porciones de órgano oxisilano seleccionadas del grupo que consiste en porciones monoórgano oxisilano, porciones biórgano oxisilano y porciones triórgano oxisilano, y (3) porciones poli(dialquil)siloxano.

[0010] En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para producir un polvo recubierto, que comprende nanopartículas de recubrimiento con un polímero. El recubrimiento se prepara polimerizando una composición que comprende: (i) las nanopartículas, (ii) un primer alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un tetraalcoxi silano, un poli(tetraalcoxi silano), y mezclas de estos, (iii) un órgano alcoxisilano seleccionado del grupo que consiste en monoórgano alcoxisilano, biórgano alcoxisilano, triórgano alcoxisilano, y mezclas de estos, y (iv) un segundo alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un poli(dialquil)siloxano, y mezclas de estos.

[0011] En un tercer aspecto, la presente descripción es una dispersión, que comprende polvos recubiertos y un portador líquido.

[0012] En un cuarto aspecto, la presente descripción es una composición que comprende los polvos recubiertos y una resina.

[0013] En un quinto aspecto, la presente descripción es una composición que comprende los polvos recubiertos. La composición es una pintura, tinte, recubrimiento o tinta.

[0014] En un sexto aspecto, la presente descripción es un procedimiento para proteger la piel de la luz, que comprende el recubrimiento de la piel con una composición que comprenda los polvos recubiertos.

DEFINICIONES

[0015] El término "nanopartícula" significa una partícula que tiene un tamaño de partícula de no más de 999 nm. Preferentemente, una nanopartícula tiene un tamaño de partícula de 10 nm a 500 nm.

[0016] El término "tamaño de partícula" significa el diámetro medio de la imagen de la partícula como se observa por microscopio electrónico, a menos que se indique de otro modo. El término "tamaño de partícula medio" significa el promedio de los tamaños de partícula de una colección de partículas.

[0017] "Alto contenido de sólidos" o "elevada carga en peso" significa que la composición a la que se hace referencia tiene al menos un 50 % en peso de partículas sólidas.

[0018] "Alquilo" (o alquil- o alc-) se refiere a una cadena hidrocarburo lineal, ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida, preferentemente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos alquilo más preferidos son los grupos alquilo inferior, por ejemplo, grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Los cicloalquilos preferidos tienen 3 a 10, preferentemente 3-6, átomos de carbono en su estructura de anillo. Los ejemplos adecuados de grupos alquilo no sustituidos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, terbutilo, secbutilo, ciclobutilo, pentilo, ciclopentilo, hexilo y ciclohexilo.

[0019] "Alquenilo" se refiere a una cadena hidrocarburo insaturada, lineal, ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida que contiene al menos un doble enlace, y preferentemente tiene 2 a 20, más preferentemente 2 a 6, átomos de carbono. Los grupos alquenilo no sustituidos ejemplares incluyen etenilo (o vinilo) (-CH=CH₂), 1-propenilo, 2-propenilo (o alilo) (-CH₂-CH=CH₂), 1,3-butadienilo (-CH=CHCH=CH₂), 1-butenilo (-CH=CHCH₂CH₃), hexenilo, pentenilo y 1,3,5-hexatrienilo. Los grupos cicloalquenilo preferidos contienen 5 a 8 átomos de carbono y al menos un doble enlace. Los ejemplos de grupos cicloalquenilo incluyen ciclohexadienilo, ciclohexenilo, ciclopentenilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, ciclohexadienilo, cicloheptadienilo y ciclooctatrienilo.

[0020] "Alquinilo" se refiere a una cadena hidrocarburo insaturada lineal, ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida que contiene al menos un enlace triple, y preferentemente tiene 2 a 20, más preferentemente 2 a 6, átomos de carbono.

[0021] "Arilo" se refiere a cualquier grupo aromático carbocíclico o heteroaromático, preferentemente que tiene 3 a 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede ser cíclico (como fenilo (o Ph)) o policíclico (como naftilo) y puede estar no sustituido o sustituido. Los grupos arilo preferidos incluyen fenilo, naftilo, furilo, tienilo, piridilo, indolilo, quinolinilo o isoquinolinilo.

[0022] "Radical heterocíclico" se refiere a un anillo estable, saturado, parcialmente insaturado o aromático, que contiene preferentemente 5 a 10, más preferentemente 5 o 6, átomos. El anillo puede ser sustituido 1 o más veces (preferentemente 1, 2, 3, 4 o 5 veces) con sustituyente(s). El anillo puede ser mono-, bi- o policíclico. El grupo heterocíclico consiste en átomos de carbono y 1 a 3 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre. Los heteroátomos pueden estar protegidos o no protegidos. Los ejemplos de grupos heterocíclico útiles incluyen acridina, benzotiazolina, bencimidazol, benzofurano, benzotiofeno, benzotiazol, benzotiofenilo, carbazol, cinnolina, furano, imidazol, 1H-indazol, indol, isoindol, isoquinolina, isotiazol, morfolino, oxazol, fenazina, fenotiazina, fenoxazina, ftalazina, piperazina, pteridina, purina, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, quinazolina, quinolina, quinoxalina, tiazol, 1,3,4-tiadiazol, tiofeno, 1,3,5-triazinas y triazol sustituidos o no sustituidos.

[0023] "Sustituido" significa que la porción contiene al menos uno, preferentemente 1-3 sustituyente(s). Los sustituyentes adecuados incluyen hidrógeno (H) e hidroxilo (-OH), amino (-NH₂), oxi (-O-), carbonilo (-CO-), tiol, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halo, nitrilo, nitro, arilo y grupos heterocíclicos.

[0024] La fotoestabilidad se mide mediante el uso de la siguiente prueba de fotoestabilidad, la cual se adaptó a partir de pruebas de actividad fotoquímica bien conocidas en la industria del pigmento y pintura de titanio modificada, de manera que los polvos recubiertos (hidrófobos) pudieran evaluarse en una sola matriz. Véase *"Titanium Dioxide Pigments: Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking"* de National Lead Company 1949 (Industrial and Engineering Chemistry Volumen 41 Número 3). La matriz fotooxidable utilizada en la presente prueba de fotoestabilidad es una mezcla 3:1 (en peso) de petrolato blanco (Petrolato blanco USP 100 %) y glicerol (Glicerina USP 96 % Dow Chemical). El petrolato y el glicerol se mezclan primero hasta que se obtiene una mezcla de matriz homogénea. Esta mezcla de matriz se mezcla entonces completamente con una parte (en peso) del polvo que se va a analizar, para formar la mezcla de prueba. La relación final es 3 partes de petrolato blanco: 1 parte de glicerol: 1 parte de polvo en peso. En el caso de dispersiones de polvos, el procedimiento se modifica mediante el uso de 1 parte (en peso) de una dispersión al 50 % en peso en benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB, Innospec, número CAS 5444-75-7) mezclado con 0,5 partes de glicerina y 3,5 partes de petrolato blanco para formar la mezcla de prueba (de manera que la relación de glicerol en el polvo sea 1:1). Las mezclas de prueba se colocan entonces en un pozo de acero inoxidable de 1 pulgada de diámetro x 2 mm de profundidad y se sellan de la atmósfera con una cubierta de cuarzo de 2 mm. Las mezclas de prueba se exponen entonces a luz UV en un intemperómetro QUV de Q-Labs mediante el uso de bombillas UVB a 0,35 Wm⁻²s⁻¹ a una temperatura constante de 50 °C. Las muestras fueron expuestas a la cámara de intemperie durante tiempos establecidos de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos y/o 30 minutos; si no se especifica el tiempo, entonces solo se utiliza una exposición de 15

minutos. A continuación se hacen las mediciones de color en cada mezcla de prueba mediante colorimetría en la cara expuesta a través de la cubierta de cuarzo. El colorímetro utilizado en los presentes estudios fue un colorímetro Data Color-International Spectraflash SF3000, aunque pueden utilizarse instrumentos equivalentes. La fotoestabilidad puede expresarse como el cambio de color total (ΔE en el espacio de color LAB*) durante un tiempo de exposición a la luz UV establecido. Tanto el color absoluto del tiempo cero de cada mezcla de prueba como el azulejo blanco normal de fábrica se utilizan como patrones. Un polvo no se considera fotoestable en la aplicación si en los resultados de la prueba de fotoestabilidad aparece un color azul con un valor ΔE acompañante mayor de 8 después de 15 minutos de tiempo de exposición a la luz UV.

10 **[0025]** Para composiciones distintas de TiO₂ donde no necesariamente se produce el cambio de color directo a partir de la falta de fotoestabilidad, la prueba anteriormente descrita puede ser modificada para incluir un colorante indicador adecuado. Los colorantes indicadores adecuados son aquellos que pueden disolverse en al menos uno de los componentes de la matriz portadora, presentan fotoestabilidad inherente en ausencia de especies generadoras de radicales, y se pueden fotoblanquear a través de la reacción con radicales generados como resultado de la
15 fotoexcitación de las especies inorgánicas que se van a analizar. Los colorantes azo comúnmente son muy adecuados para esta prueba, siendo el colorante preferido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalensulfonato de disodio (Sunset Yellow, Orange Yellow S; FD&C Yellow 6; C.I. 15985; E110; número CAS 2783-94-0). La fotoestabilidad después de la exposición a la luz UV se indica por la persistencia del color naranja debido a la banda de absorción del colorante a 480 nm. Como en la prueba descrita anteriormente, el color se monitorea mediante
20 colorimetría. Además de los colorantes azo, el colorante DPPH (di(fenil)-(2,4,6-trinitrofenil)iminoazanio, 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo; el radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo; 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazilo; difenilpicrilhidrazilo; número CAS 1898-66-4) también puede utilizarse en esta prueba en el mismo nivel de carga. En este caso, la fotoestabilidad después de la exposición a la luz UV está indicada por la persistencia del color púrpura debido a la banda de absorción del colorante a 520 nm.

25 **[0026]** La reactividad química se mide mediante el uso de la siguiente prueba de reactividad química. Un vial de vidrio de 2,5 onzas se llenó con 4,5 g de una solución madre de galato de n-propilo al 5 % (3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo, Aldrich) en alcohol isopropílico. Al vial de vidrio se añade la mitad de un gramo del polvo que se va a evaluar. El vial de vidrio entonces se agita, por ejemplo colocándolo en un baño de ultrasonido
30 durante 30 segundos. La mezcla se deja reposar durante 30 minutos. La muestra se agitó después suavemente mediante el uso de una pipeta y se transfirió a una celda (policarbonato, poliestireno o vidrio) que tiene una longitud de trayectoria de 1 cm. El cambio de color total (ΔE) se midió entonces contra un patrón de color blanco de fábrica mediante el uso de un colorímetro Data Color-International Spectraflash SF3000. La reactividad química se expresa como el cambio de color total (ΔE). Un polvo se considera químicamente reactivo en la aplicación si la prueba de
35 reactividad química da como resultado la aparición de un color tostado con un valor ΔE acompañante mayor de 20.

[0027] La hidrofobicidad se mide mediante el uso de la siguiente prueba de hidrofobicidad (esta prueba es una prueba de flotación visible en agua, comúnmente utilizada en la industria cosmética, y se describe en la Patente U.S. N.º 4,454,288). Aproximadamente 30 mL de agua desionizada se colocan en un frasco de vidrio.
40 Aproximadamente 3,0 g \pm 0,30 g del polvo que se va a analizar se añade en el frasco de vidrio. El frasco de vidrio se sella herméticamente, y la muestra se revuelve alrededor de 4 a 5 veces y se agita vigorosamente de 4 a 5 veces, de modo que se logre un contacto íntimo entre el agua y el polvo. El polvo se considera hidrófobo si el polvo es flotante (que flota sobre la superficie del agua) y el agua es transparente después de 15 minutos. La muestra es apenas hidrófoba si el polvo no está flotando pero el agua es transparente después de 15 minutos, o si el polvo está
45 flotando pero el agua no es transparente después de 15 minutos.

[0028] La fluidez de las dispersiones de los polvos se mide mediante el uso de la siguiente prueba de distancia de escurrimiento (*run-off distance test*). Las dispersiones se producen en 50 % de sólidos en benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB, Innospec) o benzoato de alquilo lineal. El benzoato de alquilo lineal y benzoato de etilhexilo
50 pueden utilizarse de manera indistinta, puesto que los disolventes tienen propiedades muy similares. Se espera que una dispersión preparada mediante el uso de benzoato de alquilo lineal como el disolvente se comporte de manera muy similar a una dispersión preparada mediante el uso de benzoato de etilhexilo como disolvente, siendo iguales todos los demás factores. Tres gotas (75 mg) de la dispersión, desde una pipeta, se colocan en un sustrato de placa de vidrio limpio mientras que la superficie está en una posición horizontal. El sustrato de vidrio entonces se mantiene
55 en posición vertical durante 120 segundos en un ángulo de 90 grados para permitir que la dispersión fluya. La fluidez de la dispersión se expresa como la distancia que la dispersión fluye desde el origen. (Esta prueba solo se utilizó durante el cribado inicial; una distancia de escurrimiento de 164 ± 10 mm (notificada como error típico) desde el origen corresponde a la viscosidad de 145 ± 25 cP (notificada como error típico) a una velocidad de cizallamiento de 20 s^{-1}). Se considera un polvo recubierto para producir una dispersión vertible si al 50 % de sólidos en una

dispersión de benzoato de etilhexilo o benzoato de alquilo lineal muestra una distancia de escorrentía superior a 100 mm.

[0029] La viscosidad de las dispersiones de polvos se mide mediante el uso de la siguiente prueba de viscosidad. Las dispersiones de los polvos se preparan en triglicéridos cápricos/caprílicos (ALDO® MCT Special KFG, Lonza, número CAS 73398-61-5), benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB, Innospec), y benzoato de alquilo lineal (Finsolv® TN Benzoato de alquilo de C₁₂₋₁₅ N.º CAS: 68411-27-8) al 50 % en peso de sólidos, a menos que se especifique de otro modo. La viscosidad se mide para cada dispersión mediante el uso de un reómetro Brookfield DVIII+ Ultra con un husillo CP52 a 25 °C. Las mediciones se hacen a velocidades de cizallamiento que abarcan de 0,1s⁻¹ a 100s⁻¹.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0030] Los polvos recubiertos de TiO₂ y otros óxidos metálicos seleccionados serían deseables para uso en composiciones tópicas con protección UV para piel, y otros recubrimientos protectores contra UV. Sin embargo, para que sean deseables desde el punto de vista comercial, tales polvos recubiertos necesitan ser: (a) fotoestables, de modo que no cambien significativamente de color durante la exposición a la luz UV; (b) químicamente no reactivos, de modo que no reaccionen con, ni decoloren, las composiciones durante el almacenamiento; y (c) que puedan formarse en dispersiones de elevada carga en peso, que permitan altos valores de SPF con introducción mínima de fluido portador y para un transporte y almacenamiento eficiente con respecto al coste, pero que tengan una viscosidad suficientemente baja para facilitar el manejo y mezclado cuando se preparan composiciones para el consumidor. Las dispersiones de T-Cote 031 tienen una viscosidad manejable a una elevada carga en peso, pero tienen fotoestabilidad y reactividad química no deseable. Aeroxide T805 es fotoestable y químicamente no reactivo, pero las dispersiones de elevada carga en peso de este polvo recubierto son demasiado viscosas para facilitar su manipulación y mezclado.

[0031] En un esfuerzo por desarrollar un recubrimiento polimérico que proporcione tanto fotoestabilidad como baja reactividad química observada con los polvos recubiertos con alcoxi octilsilano trifuncional (como Aeroxide T805), y las dispersiones de elevada carga en peso y baja viscosidad observadas con polvos recubiertos con poli(dimetilsiloxano) (como T-Cote 031), se utilizaron combinaciones de estos dos tratamientos de superficie para preparar polvos recubiertos de TiO₂. Como se esperaba, el aumento de la proporción de alcoxi octilsilano trifuncional utilizado para preparar el recubrimiento aumentó la fotoestabilidad y disminuyó la reactividad química; del mismo modo, el aumento de la proporción de poli(dimetilsiloxano) utilizado para preparar el recubrimiento redujo la viscosidad de las dispersiones de elevada carga en peso. Sin embargo, no fue posible aumentar la fotoestabilidad y reducir la reactividad química, y al mismo tiempo lograr una viscosidad suficientemente baja de las dispersiones de elevada carga en peso. Por tanto, fue necesaria una nueva estrategia para obtener un polvo recubierto que tenga fotoestabilidad y reactividad química deseables desde el punto de vista comercial, así como una dispersión de elevada carga en peso con baja viscosidad.

[0032] Se piensa que la fotoestabilidad de Aeroxide T805 es el resultado de la formación de casquetes inorgánicos (como porciones de SiO₃) en la superficie de la partícula mediante la reacción de los grupos alcoxi del trialcóxi alquilsilano. Por tanto, se esperaba que la sustitución del alcoxi octilsilano trifuncional con tetraetoxi silano mejorase la fotoestabilidad y disminuyese la reactividad química debido a la posibilidad de un aumento en la formación de casquetes inorgánicos en la superficie de la partícula, así como una autopolimerización aumentada del tetraetoxi silano, y dando como resultado un aumento en el espesor de los casquetes orgánicos en la superficie de la partícula. Esta combinación produjo un polvo que presentó buena fotoestabilidad y reactividad química, pero sorprendentemente, las dispersiones eran demasiado viscosas. De nuevo, fue necesaria una nueva estrategia para lograr un polvo recubierto que tenga fotoestabilidad y reactividad química deseables desde el punto de vista comercial, así como una dispersión de elevada carga en peso con baja viscosidad.

[0033] La presente invención hace uso del descubrimiento de polvos recubiertos que son hidrófobos y fotoestables. Las partículas de polvo son nanopartículas recubiertas con un polímero, preparadas polimerizando una composición que contenga las nanopartículas y al menos tres componentes: (A) un primer alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un tetraalcoxi silano, un poli(tetraalcoxi silano), y mezclas de estos, (B) un órgano alcoxisilano seleccionado del grupo que consiste en monoórgano alcoxisilano, biórgano alcoxisilano, triórgano alcoxisilano, y mezclas de estos, y (C) un segundo alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un poli(dialquil)siloxano, y mezclas de estos. El recubrimiento formado contiene porciones correspondientes con cada uno de los tres componentes: (A) porciones de sílice, (B) porciones órgano oxisilano seleccionadas del grupo que consiste en porciones monoórgano oxisilano, porciones biórgano oxisilano y porciones triórgano oxisilano, y (C)

porciones poli(dialquil)siloxano. Las nanopartículas recubiertas pueden utilizarse para formar dispersiones en fluidos cosméticos aceptables que tienen alto contenido de sólidos y baja viscosidad. La dispersión puede utilizarse para preparar composiciones cosméticas para aplicación a la piel, tal como una composición para proteger la piel frente a la radiación UV (por ejemplo, protectores solares). Los materiales que se consideran cosméticos aceptables son aquellos que se enlistan en la INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients, Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos). Los ejemplos de fluidos cosméticos aceptables son benzoato de etilhexilo (EB), benzoato de alquilo lineal (LAB), triglicérido caprílico/cáprico (CTG), aceites de productos naturales y una variedad de fluidos de silicona. Los aceites de productos naturales son aceites obtenidos de semillas, judías, frutas, flores, cáscaras, hojas y similares, incluyendo sus derivados. Los ejemplos de aceites de productos naturales son aceite de oliva y aceite de soja.

[0034] Las nanopartículas preferentemente comprenden un óxido metálico, por ejemplo óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de bismuto, óxido de cerio, óxidos de tierras raras, óxidos metálicos mixtos binarios y ternarios que absorben luz infrarroja y mezclas de estos. Los ejemplos incluyen ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, óxidos de zirconio-cerio, óxidos mixtos de zirconio-tierras raras que contengan cerio, aluminosilicatos (incluido aluminosilicato amorfo, aluminosilicatos cristalinos, y piedra pómez) y otros silicatos, los óxidos de aluminio incluyen alúmina, aluminosilicatos, óxidos de magnesio y aluminio (por ejemplo, espinela), óxido de zinc impurificado con cationes metálicos trivalentes (incluido ZnO impurificado con aluminio), óxido de antimonio-estaño (ATO), óxido de indio-estaño (ITO) y óxidos de tungsteno impurificados. También pueden utilizarse metales, otras composiciones cerámicas que incluyan carburos y nitruros, y mezclas de estos, así como mezclas con óxidos.

[0035] Las nanopartículas tienen un tamaño de partícula de no más de 999 nm, incluido un tamaño de partícula de no más de 100, 200 y 500 nm, más preferentemente un tamaño de partícula de 10 nm a 500 nm, más preferentemente un tamaño de partícula de 15 nm a 250 nm, como 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 nm. Preferentemente, las nanopartículas tienen un tamaño de partícula medio de no más de 999 nm, incluyendo un tamaño de partícula medio de no más de 100, 200 y 500 nm, más preferentemente un tamaño de partícula medio de 10 nm a 500 nm, más preferentemente un tamaño de partícula medio de 15 nm a 250 nm, como 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 nm.

[0036] Las nanopartículas pueden recubrirse polimerizando la composición, preferentemente sin disolventes y con al menos algo de la composición en la fase gaseosa. La composición incluye (A) un primer alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un tetraalcoxi silano, un poli(tetraalcoxi silano), y mezclas de estos, (B) un órgano alcoxisilano seleccionado del grupo que consiste en monoórgano alcoxisilano, biórgano alcoxisilano, triórgano alcoxisilano, y mezclas de estos, y (C) un segundo alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un poli(dialquil)siloxano, y mezclas de estos. Preferentemente, el primer alcoxi silano está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de las nanopartículas, más preferentemente 2 a 8 % en peso de las nanopartículas, y más preferentemente 3 a 5 % en peso de las nanopartículas, incluyendo 3,5, 4, y 4,5 %. preferentemente, el órgano alcoxisilano está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de las nanopartículas, más preferentemente 1 a 6 % en peso de las nanopartículas, y más preferentemente 1,5 a 4 % en peso de las nanopartículas, incluyendo 2, 2,5, 3, y 3,5 %. Preferentemente, el segundo alcoxi silano está presente en una cantidad de 1 a 22 % en peso de las nanopartículas, más preferentemente 3 a 18 % en peso de las nanopartículas, y más preferentemente 7 a 15 % en peso de las nanopartículas, incluyendo 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, y 14,5 %.

[0037] El primer alcoxi silano puede ser un tetraalcoxi silano, un poli(tetraalcoxi silano), o mezclas de estos. Los tetraalcoxi silanos son compuestos de la fórmula (R^aO)₄Si, donde cada R^a es un grupo inorgánico que puede ser igual o diferente, y cada R^a es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluyendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono, incluido metilo, etilo y propilo. Un ejemplo es tetraetoxi silano (TEOS). Un poli(tetraalcoxi silano) es un oligómero de uno o más tetraalcoxi silanos, formado por hidrólisis parcial. Preferentemente el poli(tetraalcoxi silano) contiene 2 a 14 unidades monoméricas, más preferentemente 3 a 10 unidades monoméricas, incluyendo 5, 6, 7, 8 y 9.

[0038] El órgano alcoxisilano se selecciona del grupo que consiste en monoórgano alcoxisilano, biórgano alcoxisilano, triórgano alcoxisilano, y mezclas de estos. Los órganos alcoxisilanos son compuestos de la fórmula R¹_nSi(OR^b)_{4-n} donde n es 1, 2 o 3. R¹ es un grupo inorgánico, como alquilo (por ejemplo, alquilo lineal, alquilo ramificado, alquilo cíclico, glicidoxialquilo, metanacriloalquilo y aminoalquilo), arilo, vinilo y heteroarilo. Los ejemplos de R¹ incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Preferentemente, R¹ contiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluyendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono. Cada R^b es un

grupo orgánico que puede ser igual o diferente, y cada R^b preferentemente es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluyendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono, incluyendo metilo, etilo y propilo. Un ejemplo de un órgano alcoxisilano es trietoxi octilsilano.

5 **[0039]** El segundo alcoxi silano se selecciona del grupo que consiste en un poli(dialquil)siloxano, y mezclas de estos. Los poli(dialquil)siloxanos son preferentemente oligómeros de la fórmula $R^cO(SiR^{2_2})(R^{2_2}SiO)_n(SiR^{2_2})OR^c$, en la que n es un entero de 2 a 14, preferentemente 4 a 10, incluyendo 5, 6, 7, 8 y 9. Cada R^2 es un grupo orgánico como metilo, etilo o fenilo, y cada R^c es un grupo bloqueador terminal como alquilo que incluye metilo, etilo y propilo para formar un grupo alquiloxi, o H para formar un grupo hidroxilo; los grupos hidroxilo y alquiloxi ambos son grupos reactivos. También es posible que 1 a 3 de los grupos R^2 sean grupos hidroxilo y/o alquiloxi. R^2 y R^c , cada uno independientemente de preferencia contienen 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluyendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono. Preferentemente, el poli(dialquil)siloxano es un polidimetilsiloxano o un polidietilsiloxano. Preferentemente, los poli(dialquil)siloxanos tienen un peso molecular medio ponderado de 200 a 1400, más preferentemente 400 a 700.

10
15 **[0040]** Comúnmente, las nanopartículas y los tres componentes de la composición se mezclan completamente entre sí, y a continuación se colocan en un recipiente sellado. Después el recipiente se lleva al vacío y se calienta a una temperatura en la que al menos dos de los componentes formen vapor. La temperatura se mantiene durante un tiempo suficiente para hacer posible la polimerización y formación de un recubrimiento en las nanopartículas, preferentemente con mezclado continuo durante el procedimiento de polimerización. El recipiente se inunda a continuación con una corriente de gas inerte que permite la eliminación de subproductos volátiles como alcoholes y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. El recubrimiento polimérico formado contiene porciones de cada uno de los tres silanos: (1) porciones de sílice, (2) porciones órgano oxisilano seleccionadas del grupo que consiste en porciones monoórgano oxisilano, porciones biórgano oxisilano y porciones triórgano oxisilano, 25 y (3) porciones poli(dialquil)siloxano.

[0041] Preferentemente, la temperatura de polimerización es 80 °C hasta 120 °C, más preferentemente 90 °C a 110 °C, incluidos 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106 y 108 °C. Preferentemente la cantidad de tiempo para la polimerización es 0,5 a 10 horas, más preferentemente 1 a 6 horas, incluidas 2, 3, 4 y 5 horas.

30 **[0042]** Las porciones de sílice son grupos $Si(O)_4$ que se unen a 4 átomos, y también pueden estar presentes en cúmulos como $[OSi(O_2)]_nO$, donde n es 2 a 14, más preferentemente 4 a 10, incluidos 5, 6, 7, 8 y 9. Las porciones órgano oxisilano son grupos $R^1_nSi(O)_{4-n}$ que se unen a otros átomos "4-n", siendo n un entero de 1, 2 o 3. R^1 es un grupo orgánico, como alquilo (por ejemplo, alquilo lineal, alquilo ramificado, alquilo cíclico, glicidoxialquilo, metancriloxialquilo y aminoalquilo), arilo, vinilo y heteroarilo. Los ejemplos de R^1 incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Preferentemente, R^1 contiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluidos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono. Un ejemplo de una porción órgano oxisilano es octilsilano.

40 **[0043]** Las porciones poli(dialquil)siloxano son grupos $O(SiR^{2_2})(R^{2_2}SiO)_n(SiR^{2_2})O$ u $O(SiR^{2_2})(R^{2_2}SiO)_n(SiR^{2_2})OR^c$ que se unen a otros átomos, en los que n es un entero de 2 a 14, preferentemente 4 a 10, incluyendo 5, 6, 7, 8 y 9. Cada R^2 es independientemente un grupo orgánico como metilo, etilo o fenilo, y cada R^c son grupos bloqueadores terminales como alquilo que incluye metilo, etilo y propilo para formar un grupo alquiloxi, o H para formar un grupo hidroxilo; los grupos hidroxilo y alquiloxi ambos son grupos reactivos. También es posible que 1 a 3 de los grupos R^2 sean grupos hidroxilo y/o alquiloxi. R^2 y R^c , cada uno independientemente de preferencia, contienen 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, incluyendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono. Preferentemente, la porción poli(dialquil)siloxano es una porción polidimetilsiloxano o una porción polidietilsiloxano.

50 **[0044]** Están disponibles una variedad de técnicas para analizar el polvo recubierto de la presente invención. Las partículas de óxido inorgánico pueden disolverse con diversos ácidos, determinando la cantidad relativa de polímero y óxido inorgánico, y a continuación el recubrimiento polimérico puede ser examinado mediante el uso de FTIR (Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier) para determinar la presencia de diferentes porciones y la cantidad relativa de cada porción. También pueden utilizarse otras técnicas, como espectrometría de masas, TGA (análisis termogravimétrico), o ICP (Espectroscopia de plasma acoplado por inducción) para establecer las proporciones relativas de unidades monoméricas. Se puede establecer una línea basal mediante el uso de un patrón de composición conocida.

[0045] El polvo recubierto también se puede analizar por NMR en estado sólido, examinando señales de NMR ^{13}C y ^{29}Si para determinar la presencia de diferentes porciones y las cantidades relativas de cada porción. Además, las partículas de óxido inorgánico pueden disolverse con diversos ácidos, y el recubrimiento polimérico restante puede analizarse por NMR, examinando las señales de NMR ^{13}C y ^{29}Si para determinar la presencia de diferentes porciones y las cantidades relativas de cada porción. Se puede establecer una línea basal mediante el uso de un patrón de composición conocida.

[0046] Los polvos recubiertos se pueden examinar en cuanto a sus propiedades mediante el uso de la prueba de fotoestabilidad, la prueba de reactividad química y la prueba de hidrofobicidad. Preferentemente, los polvos recubiertos tienen una fotoestabilidad de $\Delta E = 0$ a 7, más preferentemente $\Delta E = 0$ a 5, más preferentemente $\Delta E = 0$, 1, 2, 3 o 4. Preferentemente, los polvos recubiertos tienen una reactividad química de $\Delta E = 0$ a 20, más preferentemente $\Delta E = 0$ a 17, más preferentemente $\Delta E = 0$, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16. Preferentemente, los polvos recubiertos son hidrófobos o marginalmente hidrófobos, más preferentemente hidrófobos.

[0047] El polvo recubierto se puede utilizar para formar dispersiones con líquidos no polares, preferentemente aceites cosméticos, como triglicéridos cápricos/caprílicos, benzoato de alquilo lineal, benzoato de etilhexilo, aceites de productos naturales, y aceites de silicona. Preferentemente, las dispersiones contienen al menos un 40 % en peso de polvo recubierto (sólidos), más preferentemente al menos un 50 % en peso de polvo recubierto (sólidos), incluyendo al menos un 55 % en peso de polvo recubierto (sólidos), al menos un 60 % en peso de polvo recubierto (sólidos), y al menos un 65 % en peso de polvo recubierto (sólidos), como un 50-65 % en peso de polvo recubierto (sólidos), y un 55-60 % en peso de polvo recubierto (sólidos). Tales dispersiones pueden elaborarse por una variedad de procedimientos de mezclado convencionales, incluido el mezclado con una máquina de rotor-estator, mezclado planetario, homogeneizadores de alta presión, mezclado ultra-sónico, y molienda de medios. Puede incluirse un adyuvante emulsionante o dispersante en las dispersiones. Los ejemplos incluyen fosfato de tricreareth-4 (Hostaphat KW 340 D; Clariant) al 5-15 % en peso de sólidos.

[0048] Sorprendentemente, las dispersiones con alto contenido de sólidos de los polvos recubiertos tienen viscosidad relativamente baja. Preferentemente, la viscosidad es de no más de 60 000 cP, más preferentemente de no más de 30 000 cP, más preferentemente de no más de 6000 cP. Los ejemplos incluyen una viscosidad de 1000 a 50 000 cP, y 5000 a 30 000 cP.

[0049] El polvo recubierto, así como las dispersiones del polvo recubierto pueden utilizarse en una variedad de productos. Se pueden añadir a composiciones dermatológicas para proporcionar protección UV a la piel, en especial en el caso de polvos recubiertos que contengan TiO_2 y ZnO ; el polvo recubierto también se puede añadir a tales composiciones como pigmentos inorgánicos. Los polvos recubiertos también se pueden añadir a champús, lociones, geles, lacas para el cabello, cremas de espuma en aerosol o emulsiones, para lavar, dar color y peinar el cabello, mientras que también proporcionan protección UV al cabello. Se pueden añadir a pinturas, selladores y otros recubrimientos para madera, plástico y otros materiales de construcción; de nuevo, se proporciona protección UV en el caso de polvos que contengan TiO_2 y ZnO . También se pueden añadir a resinas, polímeros con carga y plásticos, y tintas. Los fluidos magnéticos se pueden preparar cuando el óxido metálico es magnético, como en el caso de ciertos óxidos de hierro y óxidos de tierras raras.

[0050] Las preparaciones cosméticas y dermatológicas pueden incluir ingredientes cosméticos, auxiliares y/o aditivos, por ejemplo, coemulsificadores, grasas y ceras, estabilizadores, espesantes, ingredientes activos biogénicos, formadores de película, fragancias, colorantes, agentes de perlado, preservadores, pigmentos, electrolitos y reguladores de pH. Los coemulsionantes adecuados son, preferentemente, los emulsionantes W/O conocidos y también emulsionantes O/W, por ejemplo, ésteres de poliglicerol, ésteres de sorbitán o glicéricos parcialmente esterificados. Los ejemplos típicos de grasas son glicéridos; ceras como cera de abeja, cera de parafina o ceras microcristalinas, opcionalmente en combinación con ceras hidrófilas. Estabilizadores que incluyen sales metálicas de ácidos grasos, por ejemplo, magnesio, aluminio y/o estearato de zinc. Los ejemplos de espesantes incluyen ácidos poliacrílicos reticulados y derivados de estos, polisacáridos, como goma de xantano, goma guar, agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, y alcoholes grasos, monoglicéridos y ácidos grasos, poliacrilatos, polialcohol vinílico y polivinilpirrolidona. Los ingredientes activos biogénicos incluyen extractos de plantas, hidrolizados de proteínas y complejos vitamínicos. Los formadores de película habituales incluyen, por ejemplo, hidrocoloides, como quitosano, quitosano microcristalino o quitosano cuaternario, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, polímeros de la serie de ácido acrílico y derivados cuaternarios de celulosa. Los ejemplos de preservadores incluyen parabenos, diazolidinil urea, butilcarbamato de yodopropinilo, y ácido sórbico. Los ejemplos de agentes de perlado incluyen ésteres glicol

diseteáricos, como diestearato de etilen glicol, ácidos grasos y monoglicol ésteres de ácido graso. Los colorantes que pueden utilizarse son las sustancias adecuadas y aprobadas para fines cosméticos. También se pueden incluir antioxidantes, como aminoácidos, retinol, flavonoides, polifenoles, vitamina C y tocoferoles.

5 **[0051]** Las preparaciones cosméticas y dermatológicas pueden presentarse en forma de solución, dispersión o emulsiones; por ejemplo las preparaciones para protección solar pueden presentarse en forma líquida, en pasta o sólida, por ejemplo como cremas agua en aceite, cremas y lociones aceite en agua, cremas de espuma en aerosol, geles, aceites, lápices para marcado, polvos, aerosoles o lociones acuosas de alcohol. Los disolventes para estas composiciones incluyen agua; aceites, como triglicéridos de ácido cáprico o de ácido caprílico, así como aceite de
10 ricino; grasas, ceras y otras sustancias grasas de origen natural y sintético, ésteres de ácidos grasos con alcoholes de bajo número de carbonos, por ejemplo con isopropanol, propilen glicol o glicerol, o ésteres de alcoholes grasos con ácidos alcanóicos de bajo número de carbonos o con ácidos grasos; alcoholes, dioles o polioles de bajo número de carbonos, y éteres de éstos, preferentemente etanol, isopropanol, propilen glicol, glicerol, etilen glicol, etilen glicol monoetil o monobutil éter, propilen glicol monometil, monoetil o monobutil éter, dietilen glicol monometil o monoetil
15 éter. Otros ejemplos incluyen miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, adipato de diisopropilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de glicerilo, estearato de isooctilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-etilhexilo, estearato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildodecilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, y erucato de erucilo.

20 **[0052]** Las preparaciones cosméticas y dermatológicas pueden estar en forma de barras sólidas, y pueden incluir ceras naturales o sintéticas, alcoholes grasos o ésteres de ácido graso, aceites líquidos, por ejemplo aceites de parafina, aceite de ricino, miristato de isopropilo, constituyentes semisólidos, por ejemplo, jalea de petróleo, lanolina, constituyentes sólidos como cera de abeja, ceresina y ceras microcristalinas y ozocerita, y ceras de alto
25 punto de fusión que incluyen cera de carnauba y cera de candelilla.

[0053] Las preparaciones cosméticas pueden estar en forma de geles y preferentemente incluyen agua, espesantes orgánicos, por ejemplo, goma arábiga, goma de xantano, alginato de sodio, derivados de celulosa como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxpropilmetilcelulosa y espesantes
30 inorgánicos, como silicatos de aluminio, por ejemplo, bentonitas o una mezcla de polietilen glicol y estearato o diestearato de polietilen glicol.

[0054] Los polvos y dispersiones recubiertas se pueden incluir también en pinturas, selladores y otros recubrimientos, que también pueden contener aglutinantes como poliácridatos, poliuretanos, polialquídicos,
35 poliepóxidos, polisiloxanos, poliacrilonitrilos y/o poliésteres. También pueden estar presentes los disolventes orgánicos, incluido etanol, acetato de butilo, acetato de etilo, acetona, butanol, alcanos, metanol, propanol y pentanol; éteres/acetales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; cetonas como diacetona alcohol, y metil etil cetona; y derivados de alcohol polihídrico como etilen glicol, propilen glicol y dietilen glicol o mezclas de estos. Estas composiciones pueden utilizarse para recubrir una variedad de sustratos, incluyendo madera, PVC (policloruro de
40 vinilo), plástico, acero, aluminio, zinc, cobre, MDF (tablero de densidad media), vidrio y concreto. Dependiendo de qué polvos recubiertos estén incluidos, las composiciones proporcionan al sustrato un recubrimiento que puede ser transparente, resistente a UV, y/o proporcionar mayor resistencia al rayado.

[0055] El polvo y dispersiones recubiertas se pueden mezclar con una resina, para proporcionar un
45 compuesto de polímero orgánico. Los ejemplos de resinas incluyen, polietileno, polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, resinas de AS (acrilonitrilo estireno), resinas de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), resinas de AES (acrilonitrilo etileno estireno), policloruro de vinilideno, resinas metacrílicas, policloruro de vinilo, poliamidas, policarbonatos, ésteres de polialilo, poliimidias, poliacetales, poliéter cetonas, poliéter sulfonas, óxidos de polifenilo y sulfuros de polifenileno, así como mezclas de estos. También pueden estar presentes en estas composiciones
50 agentes colorantes, agentes fluorescentes y aditivos, como antioxidantes, agentes antienviejecimiento, absorbedores de luz UV, lubricantes, agentes antiestáticos, tensoactivos, rellenos (el polvo recubierto y las dispersiones también pueden actuar como rellenos), plastificantes, estabilizadores, agentes de soplado, agentes de expansión, polvo electroconductor, fibra corta electroconductora, agentes desodorantes, agentes suavizantes, espesantes, agentes reductores de la viscosidad, diluyentes, agentes repelentes al agua, agentes repelentes al aceite, agentes de
55 reticulación y agentes de curado. Estas composiciones de polímeros orgánicos pueden conformarse mediante una variedad de técnicas, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por calandrado, moldeo por flujo, moldeo por compresión, moldeo por soplado en fusión, y el procedimiento de aglomerado por hilatura, mediante el cual se pueden producir productos a los que se ha impartido una forma, como fibras, hilos, película, hojas, cintas y productos moldeados por inyección y cuerpos conformados tales como hilos

huecos tuberías y botellas. Alternativamente, las composiciones pueden someterse a procedimientos de moldeo secundarios generalmente aplicados a resinas termoplásticas como formación en vacío, formación en presión de aire, y moldeo por laminado.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1:

[0056] Este ejemplo ilustra un polvo de TiO₂ nanocristalino, recubierto, de la presente invención. Una carga de 10,0 g de TiO₂ nanocristalino (área de superficie específica = 45 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 32 nm, P25S; Evonik) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de tetraetoxi silano (0,4 g), trietoxi octilsilano (0,3 g) e hidroxí polidimetilsiloxano terminado (0,95 g). La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y, a continuación, se transfiere a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere entonces a un horno en donde se calienta a una temperatura de 90 °C y se mantiene durante 4 horas. El polvo recubierto resultante entonces se seca abriendo el recipiente y volviendo el recipiente al mismo horno donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es altamente hidrófobo, pasa la prueba de galato de n-propilo ($\Delta E = 16,74$) y pasa la prueba de fotoestabilidad ($\Delta E = 3,65$). Una dispersión de sólidos al 50 % en benzoato de etilhexilo es altamente vertible y el fluido muestra una distancia de escurrimiento de 128 mm.

Ejemplo 2:

[0057] Este ejemplo comparativo ilustra un polvo de TiO₂ nanocristalino, recubierto, fuera del alcance de la presente invención. Una carga de 10,0 g de TiO₂ nanocristalino (área de superficie específica = 45 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 32 nm, P25S; Evonik) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de tetraetoxi silano (0,4 g) e hidroxí polidimetilsiloxano terminado (1,2 g). La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y se transfiere a continuación a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere a continuación a un horno en donde se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene durante 2 horas. El polvo recubierto resultante se seca entonces al abrir el recipiente y volviéndolo al mismo horno en donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es hidrófobo, no pasa la prueba de galato de n-propilo ($\Delta E = 24,18$), y pasa la prueba de fotoestabilidad ($\Delta E = 5,92$). Una dispersión de sólidos al 50 % en benzoato de etilhexilo muestra poca fluidez mostrando una distancia de escurrimiento de 84 mm. El comportamiento de la dispersión y reactividad química de este polvo recubierto lo vuelven inadecuado para uso comercial.

Ejemplo 3:

[0058] Este ejemplo comparativo ilustra un polvo de TiO₂ nanocristalino recubierto fuera del alcance de la presente invención. Una carga de 10,0 g de TiO₂ nanocristalino (área de superficie específica = 45 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 32 nm, P25S; Evonik) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de trietoxi octilsilano (0,4 g) e hidroxí polidimetilsiloxano terminado (1,6 g). La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y se transfiere a continuación a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere a continuación a un horno donde se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene durante 2 horas. El polvo recubierto resultante se seca a continuación al abrir el recipiente y volviendo el recipiente al mismo horno donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C y se mantiene durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es hidrófobo, y muestra buena fluidez al 50 % de sólidos en benzoato de etilhexilo pero no pasa la prueba de fotoestabilidad ($\Delta E = 11,47$), por lo que es inadecuado para uso comercial.

Ejemplo 4:

[0059] Este ejemplo comparativo ilustra un polvo de TiO₂ nanocristalino recubierto fuera del alcance de la presente invención. Una carga de 10,0 g de TiO₂ nanocristalino (área de superficie específica = 45 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 32 nm, P25S; Evonik) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de tetraetoxi silano (0,2 g) y trietoxi octilsilano (0,8 g). La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y se transfiere a continuación a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere a continuación a un horno donde se calienta a una temperatura de 100 °C y se mantiene durante 2 horas. El polvo recubierto resultante se seca a continuación al abrir el recipiente y volviendo el recipiente al mismo horno donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C y se mantiene durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es

hidrófobo, pero presenta poca fluidez y forma una pasta a solo 40 % de sólidos en benzoato de etilhexilo haciéndolo inadecuado para uso comercial.

Ejemplo 5:

5

[0060] Este ejemplo comparativo ilustra las propiedades de los nanopulvos de TiO₂ disponibles en el comercio que están fuera del alcance de la presente invención.

Prueba	T-Cote 031 (Sensient)	Aeroxide T-805 031 (Evonik)	Aeroxide P25S (Evonik)
Recubrimiento	Poli dialquil siloxano	Octil silano	Ninguno
Hidrofobicidad	No pasa	Pasa	No pasa
Fotoestabilidad (ΔE a 15 min)	No pasa 12,29	Pasa 7,69	No pasa 15,44
Reactividad química (prueba de galato de n-propilo)	No pasa 31,64	Pasa 20,17	No pasa 37,42
Vertibilidad (50 % sólidos en etil hexil benzoato)	Pasa (altamente fluido)	No pasa (pasta espesa)	No pasa (pasta espesa)
Distancia de escurrimiento	235 mm	2 mm	0 mm

10 **[0061]** Este ejemplo comparativo ilustra que cada uno de los polvos de TiO₂ disponibles en el comercio poseen al menos una propiedad no deseable para uso en una aplicación comercial.

Ejemplo 6:

15 **[0062]** Este ejemplo ilustra una dispersión con alto contenido de sólidos de la presente invención que es adecuada para la adición a formulaciones cosméticas. Se añaden 460 g de benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB; Innospec) y 40 g de un emulsionante a un recipiente de acero, enchaquetado, que se mantiene a una temperatura constante de 30 °C. El emulsionante, tricereareth-4 fosfato (Hostaphat KW 340 D; Clariant) es un emulsionante aniónico O/W, sólido, seroso, diseñado para utilizarlo en formulaciones que requieren cierto nivel de viscosidad, como las preparaciones en crema. El contenido del recipiente se mezcla previamente mediante el uso de un impulsor de alto cizallamiento con dientes de sierra, Cowels, en condiciones de mezclado leve, durante 5 minutos, hasta que la mezcla sea homogénea. En la configuración utilizada en este ejemplo, el diámetro de la paleta del impulsor es 1/3 del diámetro del recipiente y se coloca a 1 diámetro de paleta desde el fondo del recipiente. 500 g del nanopulvo de TiO₂ recubierto del Ejemplo 1 se añade al contenido líquido con mezclado leve hasta que el polvo se humedece. La velocidad del mezclador aumenta entonces a 2500 rpm durante 15 minutos. La dispersión resultante es vertible y tiene una viscosidad de 4600 cP.

Ejemplo 7:

30 **[0063]** Este ejemplo ilustra un polvo de ZnO nanocristalino recubierto de la presente invención. Una carga de 10 g de ZnO nanocristalino (área de superficie específica = 7 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 63 nm) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de 1,0 g de tetraetoxi silano, trietoxi octilsilano e hidroxi polidimetilsiloxano terminado en las mismas proporciones relativas como en el Ejemplo 1. La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y se transfiere a continuación a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere a continuación a un horno, en donde se calienta a una temperatura de 100-110 °C y se mantiene durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante se seca a continuación al abrir el recipiente y volviendo el recipiente al mismo horno donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es altamente hidrófobo y pasa la prueba de fotoactividad mediante el uso de DPPH como el colorante indicador. El polvo recubierto de este Ejemplo se puede dispersar al 65 % de sólidos en triglicéridos cápricos/caprílicos (ALDO® MCT Special KFG, Lonza, número CAS 73398-61-5), benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB, Innospec), y benzoato de alquilo lineal (Finsolv® TN Benzoato de alquilo de C₁₂₋₁₅ N.º CAS: 68411-27-8) para producir dispersiones vertibles que tengan viscosidades por debajo de 10 000 cP. El polvo recubierto de este ejemplo y las dispersiones correspondientes son adecuados para uso en formulaciones de protectores solares cosméticos.

45

Ejemplo 8:

[0064] Este ejemplo ilustra un polvo de Fe₂O₃ nanocrystalino recubierto de la presente invención. Una carga de 10 g de γ -Fe₂O₃ nanocrystalino (área de superficie específica = 38 m²/g, tamaño de partícula medio correspondiente = 30 nm) se carga en un mezclador de laboratorio junto con una mezcla de 1,5 g de tetraetoxi silano, trietoxi octilsilano e hidroxil polidimetilsiloxano terminado en las mismas proporciones relativas como en el Ejemplo 1. La mezcla se homogeneiza durante 30 segundos y se transfiere a continuación a un recipiente de vidrio que se sella posteriormente. El recipiente sellado se transfiere a continuación a un horno donde se calienta a una temperatura de 100-110 °C y se mantiene durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante se seca a continuación al abrir el recipiente y volviendo el recipiente al mismo horno donde se mantiene a una temperatura de 100-110 °C y se mantiene durante 1,5 horas. El polvo recubierto resultante es altamente hidrófobo. El polvo recubierto de este ejemplo se puede dispersar al 50 % de sólidos en benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB, Innospec) para producir una dispersión vertible que tenga una viscosidad por debajo de 3000 cP. El polvo recubierto de este ejemplo es adecuado para uso en preparaciones cosméticas, ferrofluidos y fluidos magneto-reológicos.

15 *Ejemplo 9: (hipotético)*

[0065] Este ejemplo ilustra una preparación de protector solar cosmético, emulsión agua en aceite de la presente invención que contiene solo agentes filtradores de luz UV, inorgánicos.

20 **[0066]** Los siguientes ingredientes en fase oleosa se añaden a un recipiente calentado y se mezclan a baja densidad a 80 °C hasta que estén transparentes.

Ingredientes	Partes en peso
Emulsionante (Abil EM-90: Bis-PEG/PPG dimeticona, ciclopentasiloxano; Evonik-Goldschmidt GmbH)	5,0
Palmitato de 2-etilhexilo (# CAS 29806-73-3, Crodamol OP; Croda Ltd.)	11,0
Decametilsiloxano (245 Silicone Oil; Dow Corning)	7,5
Cetil dimeticona (Abil Wax 9801; Evonik- Goldschmidt GmbH)	3,0
Aceite mineral blanco (Carnation Oil; Sonneborn)	2,0
Cera de ceresina blanca emoliente (Ceresine Sp-252; Strahl & Pitsch)	1,0
Emoliente (Castorwax MP70 aceite de ricino hidrogenado; Vertellus)	0,5

25 **[0067]** La mezcla en fase oleosa se enfría entonces a 60 °C y se mezcla con el polvo de TiO₂ recubierto del Ejemplo 1 (12,0 partes en peso) y posteriormente se pasa a través de un molino de medios hasta que la mezcla sea homogénea. Esta mezcla se enfría a continuación a 45 °C.

[0068] Los siguientes ingredientes en fase acuosa se combinan en un recipiente separado.

Ingredientes	Partes en peso
Agua desionizada	56,5
Preservador (Germaben II: ISP)	1,0
Cloruro de sodio	0,5

30 **[0069]** La mezcla de la fase oleosa molida y la mezcla de la fase acuosa se mezclan hasta que se forma una emulsión homogénea. Cabe destacar que la fragancia opcional (0,2 partes en peso) puede sustituirse por la cantidad equivalente de agua desionizada.

35 *Ejemplo 10: (hipotético)*

40 **[0070]** Este ejemplo ilustra una preparación de protector solar cosmético, en emulsión agua en aceite de la presente invención, que contiene una combinación de agentes filtradores de luz UV orgánicos e inorgánicos. Este ejemplo muestra que las dispersiones con alto contenido de sólidos de la presente invención se pueden utilizar para evitar operaciones de molienda que consumen mucho tiempo en la fabricación de los protectores solares tópicos, comerciales, que contienen agentes filtradores de luz UV inorgánicos.

[0071] Los siguientes ingredientes en fase oleosa se añaden a un recipiente calentado y se mezclan a baja densidad a 80 °C hasta que son homogéneos y posteriormente se enfrían a 45 °C.

Ingredientes	Partes en peso
Emulsionante (Abil EM-90: Bis-PEG/PPG dimeticona, ciclopentasiloxano; Evonik-Goldschmidt GmbH)	5,0
Benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB; Innospec)	4,0
Dispersión de TiO ₂ al 50 % de sólidos en benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB; Innospec) del Ejemplo 1	12,0
Dispersión de ZnO al 65 % de sólidos en benzoato de etilhexilo (Finsolv® EB; Innospec) del Ejemplo 7	9,0
Decametilciclopentasiloxano (245 Silicone Oil; Dow Corning)	7,5
Octilmetil cinnamato	5,0
Octocrileno	7,0
Cetil dimeticona (Abil Wax 9801; Evonik- Goldschmidt GmbH)	3,0
Aceite mineral blanco (Carnation Oil; Sonneborn)	2,0
Cera de ceresina blanca emoliente (Ceresine Sp-252; Strahl & Pitsch)	1,0
Emoliente (Castorwax MP70 aceite de ricino hidrogenado; Vertellus)	0,5

5 **[0072]** Los siguientes ingredientes en fase acuosa se combinan en un recipiente separado.

Ingredientes	Partes en peso
Agua desionizada	40,5
Propileno glicol, USP	2,0
Preservador (Germaben II: ISP)	1,0
Cloruro de sodio	0,4
EDTA sodio	0,1

[0073] La mezcla de la fase oleosa y la mezcla de la fase acuosa se mezclan hasta que se forma una emulsión homogénea. Hay que tener en cuenta que la fragancia opcional (0,2 partes en peso) puede ser sustituida por la cantidad equivalente de agua desionizada.

Ejemplo 11: (hipotético)

[0074] Este ejemplo ilustra una composición de plástico de la presente invención. El nanopolvo de TiO₂ recubierto del Ejemplo 1 (2,0 % en peso) se mezcla con un polietileno de baja densidad (Petrothene NA940 Film Extrusion Grade; LDPE; Lyondell) (98 % en peso) en un extrusor de doble tornillo a temperaturas que van desde 165-220 °C, siendo 185 °C la temperatura común. El plástico estabilizado por luz UV resultante es adecuado para extrusión en un lote maestro o en películas o artículos terminados. Los componentes adyuvantes como colorantes, agentes de deslizamiento/antibloqueo, estabilizadores térmicos y similares pueden añadirse a la composición según lo requiera la aplicación específica.

Ejemplo 12: (hipotético)

[0075] Este ejemplo ilustra un ejemplo de una composición de recubrimiento curable por UV de la presente invención. Los siguientes ingredientes se mezclan hasta que estén homogéneos.

Ingredientes	Partes en peso
Bisfenol A epoxi acrilato 80 % en neopentiglicol propoxilatodiacrilato	44,0
Neopentil glicol diacrilato propoxilado	30,9
Dimetilolpropano tetraacrilato	3,2
Benzofenona	6,0
Sinergia de aminas acriladas (Chivarure OPD; Campbell and Co.)	9,9
Fotoiniciador (Irgarure 184; BASF)	2,0
Modificador reológico (Bentona 27; Elementis Specialties)	0,4
Nanopolvo de TiO ₂ recubierto del Ejemplo 1	3,6

[0076] La composición de este ejemplo puede aplicarse como película húmeda a un sustrato mediante el uso de una varilla de alambre enrollado o pistola de pulverización y posteriormente se cura mediante el uso de radiación UV para producir una capa protectora contra UV.

5

Ejemplo 13:

[0077] El Ejemplo B del documento U.S. N.º 5,993,967 se llevó a cabo para preparar un polvo de TiO₂ recubierto. Se utilizó n-octiltrimetoxi silano en este ejemplo.

10

Ejemplo 14:

[0078] Se preparó un polvo de TiO₂ recubierto como se describe en el Ejemplo 13, excepto que se utilizó una cantidad equimolar de n-octiltrietoxi silano (también mencionado como trietoxi octilsilano) en lugar del n-octildeciltrimetoxi silano.

15

Ejemplo 15:

[0079] Las dispersiones se prepararon como se describe en el Ejemplo 6, Ejemplo 7 y Ejemplo 8. Las dispersiones del Ejemplo 7 y Ejemplo 8 además incluyen un 5 % en peso de triceteareth-4 fosfato (Hostaphat KW 340 D; Clariant). Se probó la vertibilidad de las dispersiones. Cada una de las dispersiones fue vertible al 50 % en peso de sólidos.

20

Ejemplo 16:

[0080] Las dispersiones al 55 % en peso de los polvos descritos en el Ejemplo 1, Ejemplo 13 y Ejemplo 14 se prepararon mediante el uso de benzoato de alquilo lineal como disolvente. Cada una de las dispersiones incluyó además un 5 % en peso de triceteareth-4 fosfato (Hostaphat KW 340 D; Clariant), un emulsionante/dispersante. La dispersión del polvo del Ejemplo 1 pudo verterse desde su recipiente. Las dispersiones de los polvos del Ejemplo 13 y Ejemplo 14 no se pudieron verter de sus recipientes.

30

Ejemplo 17:

[0081] Se llevó a cabo un estudio de gradiente de concentraciones en el polvo descrito en el Ejemplo 13 en benzoato de alquilo lineal y un 5 % en peso de triceteareth-4 fosfato (Hostaphat KW 340 D; Clariant). El límite de una dispersión que podía verterse fue aproximadamente un 30 % en peso. Al 37,5 % en peso de sólidos, la dispersión formó una masa no vertible a temperatura ambiente.

35

Ejemplo 18:

[0082] Los polvos metálicos recubiertos se obtuvieron como se describe en el Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3, Ejemplo 4, Ejemplo 7, Ejemplo 8, Ejemplo 13 y Ejemplo 14. Aunque la prueba exacta de fluidez no se llevó a cabo en todos los polvos, con base en los resultados de las pruebas llevadas a cabo, se esperaría que las dispersiones al 50% en peso de los polvos del Ejemplo 1, Ejemplo 3, Ejemplo 7 y Ejemplo 8 en benzoato de etilhexilo fuesen vertibles, mientras que las dispersiones al 50 % en peso de los polvos del Ejemplo 2, Ejemplo 4, Ejemplo 13 y Ejemplo 14 en benzoato de etilhexilo no fuesen vertibles.

45

[0083] Se esperaría que los polvos recubiertos del Ejemplo 1, Ejemplo 7 y Ejemplo 8 fuesen fotoestables, no químicamente reactivos y que pasasen la prueba de hidrofobicidad. Además, se esperaría que estos polvos recubiertos se considerasen para producir una dispersión vertible, es decir, una dispersión al 50 % en peso de sólidos en benzoato de etilhexilo, se espera que muestren una distancia de escurrimiento superior a 100 mm.

50

Ejemplo 19:

[0084] Este ejemplo ilustra un polvo de TiO₂ recubierto de la presente invención. El TiO₂ era dióxido de titanio rutilo de 35 nm. El polvo de TiO₂ se recubrió mediante el uso de (i) tetraetoxi silano, (ii) n-octiltrietoxi silano (también mencionado como trietoxi octilsilano) y (iii) hidroxipolidimetil siloxano terminado. Las porciones de sílice fueron un

55

0,9 % en masa de TiO₂, las porciones alquil silano fueron un 2,0 % en masa de TiO₂ y las porciones polidimetilsiloxano fueron un 1,8 % en masa de TiO₂.

Ejemplo 20:

5

[0085] Se llevó a cabo una versión modificada de la prueba de fotoestabilidad en el polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 19. En comparación con la prueba de fotoestabilidad, el flujo fue 2,3 veces mayor y el tiempo de exposición se duplicó. El polvo de TiO₂ recubierto tuvo un ΔE de 2, lo que indicó que pasó la prueba de fotoestabilidad.

10

Ejemplo 21:

[0086] Las dispersiones al 50 % en peso del polvo de TiO₂ recubierto descritas en el Ejemplo 19 y el polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 13 se prepararon mediante el uso de benzoato de etilhexilo como disolvente, e incluyeron un 5 % en peso de tricetateareth-4 fosfato. Cada dispersión se preparó exactamente en la misma forma. La dispersión del polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 19 se pudo verter de su recipiente, mientras que la dispersión del polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 13 no se pudo verter.

[0087] En cada dispersión se llevó a cabo la prueba de distancia de escurrimiento. La dispersión del polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 19 tenía una distancia de escurrimiento de 120 mm, lo que indicó que pasó la prueba de vertibilidad. La dispersión del polvo de TiO₂ recubierto descrito en el Ejemplo 13 tenía una distancia de escurrimiento de 0 mm, lo que indicó que no produjo una dispersión vertible.

[0088] Estos resultados confirman que se esperaba que los polvos recubiertos de la presente invención se considerasen para producir una dispersión vertible; es decir, se esperaba que una dispersión al 50 % en peso de sólidos en benzoato de etilhexilo mostrasen una distancia de escurrimiento superior a 100 mm.

REFERENCIAS

30 **[0089]**

EP 0761774

GB 785,393

GB 825,404

35 US 20060167138

US 20060210495

US 3,024,126

US 3,562,153

US 3,647,742

40 US 3,649,588

US 3,920,865

US 3,948,676

US 4,061,503

US 4,061,503

45 US 4,068,024

US 4,141,751

US 4,233,366

US 4,454,288

US 4,644,077

50 US 4,882,225

US 5,277,888

US 5,486,631

US 5,536,492

US 5,562,897

55 US 5,565,591

US 5,607,994

US 5,631,310

US 5,718,907

US 5,756,788

US 5,843,525
US 5,959,004
US 5,993,967
US 6,022,404
5 US 6,045,650
US 6,086,668
US 6,214,106
US 6,500,415
US 7,182,938
10 US 7,438,836
WO 2009/131910
WO 95/23192

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un polvo recubierto, que comprende el recubrimiento de nanopartículas con un polímero, polimerizando una composición que comprende
- 5 (i) las nanopartículas,
(ii) un primer alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un tetraalcoxi silano, un poli(tetraalcoxi silano), y mezclas de estos,
(iii) un órgano alcoxisilano seleccionado del grupo que consiste en monoórgano alcoxisilano, biórgano alcoxisilano,
10 triórgano alcoxisilano, y mezclas de estos, y
(iv) un segundo alcoxi silano seleccionado del grupo que consiste en un poli(dialquil)siloxano, y mezclas de estos.
2. El procedimiento para producir un polvo recubierto de la reivindicación 1, en el que las nanopartículas comprenden al menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxidos de zinc, óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de hierro, óxidos de bismuto, óxidos de estaño, óxidos de indio, óxidos de tungsteno y óxidos de metales de tierras raras;
- opcionalmente en el que las nanopartículas comprenden al menos un óxido seleccionado del grupo constituido por ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, Bi₂O₃, óxido de antimonio-estaño, óxido de indio-estaño, WO₃ impurificado y
20 mezclas de estos.
3. El procedimiento para producir un polvo recubierto de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula medio de 10-500 nm; opcionalmente en el que las nanopartículas tienen un tamaño de partícula medio de 15-150 nm.
- 25 4. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones órgano oxisilano tienen cada una la fórmula R¹_nSiO_{4-n}, con n = 1, 2 o 3, y cada grupo R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un radical alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y heterocíclico, o en el que el órgano alcoxisilano tiene la fórmula R¹_nSi(OR^b)_{4-n}, con n = 1, 2 o 3, y cada grupo R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un radical alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y heterocíclico, y cada grupo R^b es alquilo.
- 30 5. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada grupo R¹ tiene 1-18 átomos de carbono y se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo y arilo o en el que cada grupo R¹ tiene 1-18 átomos de carbono y se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo y arilo, y cada grupo R^b tiene 1 o 2 átomos de carbono.
- 35 6. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada grupo R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, vinilo, glicidoxialquilo, metacriloxialquilo, aminoalquilo y mercaptoalquilo.
7. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones poli(dialquil)siloxano tienen cada una la fórmula O(SiR²)₂(R²SiO)_n(SiR²)₂O u
45 O(SiR²)₂(R²SiO)_n(SiR²)OR^c en la que n es un entero de 2 a 14, cada grupo R² es un alquilo, y R^c se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo y propilo, o en el que el poli(dialquil)siloxano tiene la fórmula R^cO(SiR²)₂(R²SiO)_n(SiR²)OR^c, en la que n es un entero de 2 a 14, cada grupo R² es un grupo alquilo, y cada grupo R^c es un grupo alquilo o H.
- 50 8. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones poli(dialquil)siloxano son porciones polidimetil siloxano o porciones polidietil siloxano, o en el que el poli(dialquil)siloxano es polidimetil siloxano o polidietil siloxano.
9. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones de sílice o el primer alcoxi silano están presentes en una cantidad de 0,5-10 %; opcionalmente 2-8 %; u opcionalmente 3-5 % del peso de la nanopartícula.
- 55 10. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones órgano oxisilano o el órgano alcoxisilano están presentes en una cantidad de 0,5-10 %;

opcionalmente 1-5 %; u opcionalmente 1,5-3 % del peso de la nanopartícula.

11. El procedimiento para producir un polvo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las porciones poli(dialquil)siloxano o el poli(dialquil)siloxano están presentes en una cantidad de 1-20 %; 5 opcionalmente 3-15 %; u opcionalmente 7-13 % del peso de la nanopartícula.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poli(dialquil)siloxano es lineal.

10 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poli(dialquil) siloxano:

(a) tiene la fórmula $H-O(SiR^2_2)(R^2_2SiO)_n(SiR^2_2)OH$, en la que n es un entero de 2 a 14, cada grupo R^2 es un grupo alquilo; y/o

15 (b) tiene la fórmula $R^cO(SiR^2_2)(R^2_2SiO)_n(SiR^2_2)OR^c$, en la que n es un entero de 2 a 14, cada grupo R^2 es un grupo alquilo, y cada grupo R^c es un grupo alquilo o H.

14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización comprende calentar la composición en un recipiente sellado en vacío.

20

15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización comprende además:

el mantenimiento de la composición a una temperatura suficiente para vaporizar una parte de la composición;

25 la inundación del recipiente con una corriente de gas inerte; y

la refrigeración del recipiente.