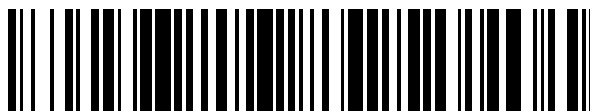


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 034**

51 Int. Cl.:

A61K 8/27 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2009 PCT/US2009/030732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2009 WO09089527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2009 E 09700901 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2249771**

54 Título: **Polvo de óxido de zinc mesoporoso y método para su producción**

30 Prioridad:

11.01.2008 US 6398 P
02.07.2008 AU 2008903390

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2018

73 Titular/es:

ANTARIA LIMITED (100.0%)
3 Brodie Hall Drive
Bentley, WA 6102 , AU

72 Inventor/es:

MCCORMICK, PAUL y
TROTTER, GEOFFREY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 691 034 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

Polvo de óxido de zinc mesoporoso y método para su producción

Campo de la invención

- 5 La presente invención se dirige a un polvo que consiste en agregados de óxido de zinc mesoporoso y a un método para fabricar el mismo, para uso en composiciones visiblemente transparentes que proporcionan fotoprotección de amplio espectro cuando se aplican a un sustrato.

Antecedentes de la invención

- 10 Es bien conocido en la técnica que el óxido de zinc (ZnO) bloquea la radiación ultravioleta (UV) en longitudes de onda desde 290 nm hasta aproximadamente 375 nm. Además, el óxido de zinc se ha utilizado durante mucho tiempo por sus propiedades antimicrobianas y otras. A pesar de estas propiedades beneficiosas, el uso de óxido de zinc se ha limitado principalmente debido a un efecto de blanqueo indeseable sobre el sustrato al que se aplicó un producto que contiene óxido de zinc. En la medida en que se incorporó óxido de zinc a las dispersiones para formulaciones y productos cosméticos y de protección solar, los formuladores minimizaron los niveles de ZnO y/o los usuarios aplicaron el producto con moderación o en niveles inferiores a los indicados para reducir o minimizar el blanqueo. Al hacerlo, sin embargo, se disminuyó la eficacia fotoprotectora del producto. De manera similar, un blanqueo de este tipo es indeseable en revestimientos transparentes fotoprotectores y películas plásticas transparentes.

- 20 El blanqueo sobre un sustrato (p. ej., la piel) después de la aplicación de un producto fotoprotector que contiene polvo de ZnO dispersado se puede atribuir a la dispersión de la luz de las partículas en la dirección hacia atrás (es decir, alejándose del sustrato y hacia observador). En contraposición, la luz dispersada en la dirección hacia adelante (a través del sustrato) contribuye a la transmisión de la luz. Esto se conoce en la técnica como transmitancia "difusa". La transmitancia total de luz incidente a través de un producto fotoprotector que contiene ZnO se compone, por lo tanto, de luz que se transmite de manera difusa, así como de la luz que se transmite sin dispersión, conocida en la técnica como transmitancia "especular".

- 25 Los principales factores que afectan la dispersión de la luz de las partículas y, por lo tanto, el blanqueo incluyen el tamaño de las partículas y el índice de refracción de las partículas en relación con el medio en el que se dispersan las partículas. En general, la disminución del tamaño de las partículas o el índice de refracción relativo de las partículas provoca una disminución en la dispersión y la blancura del producto.

- 30 Los enfoques de la técnica anterior para el problema del blanqueo de la superficie provocado por productos fotoprotectores que contienen ZnO se han concentrado en gran medida en reducir el tamaño medio de las partículas de óxido de zinc en el producto por debajo de al menos 0,2 micrómetros. Esta reducción del tamaño de partícula disminuye la dispersión de la luz de las superficies de las partículas, lo que aumenta la transparencia y reduce la blancura. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.587.148 enseña una formulación de bloqueador solar tópico en esencia visiblemente transparente que comprende una dispersión de partículas micronizadas de óxido de zinc que tiene un diámetro medio de partículas de menos de aproximadamente 0,2 micrómetros. La Patente de EE.UU. N° 5.032.390 enseña composiciones de bloqueador solar que comprenden de 1% a 25% en peso de óxido de zinc en partículas que tiene un tamaño de partícula medio de 0,07 micras a 0,3 micras. Las composiciones descritas se describen además para incluir de 1% a 25% de dióxido de titanio en partículas que tiene un tamaño de partícula medio de 0,03 micras a 0,07 micras.

- 40 Sin embargo, la reducción del tamaño de partícula de ZnO a nanoescala (p. ej., particularmente menos de aproximadamente 0,1 micras) no tiene consecuencias. Las partículas de ZnO de tamaño nanométrico se han asociado con un alto nivel de actividad fotocatalítica asociada con la formación de radicales libres y, como resultado, la degradación de los ingredientes poliméricos típicamente contenidos en productos cosméticos, plásticos y pinturas. Además, en los productos fotoprotectores para el cuidado personal, una alta actividad fotocatalítica puede producir radicales libres que se ha informado que provocan efectos nocivos para la salud.

- 45 La mayor área de superficie disponible de las partículas de tamaño nanométrico puede aumentar la cantidad de floculación y, a su vez, la aglomeración. Los productos fotoprotectores que contienen partículas de tamaño nanométrico pueden ser inestables y, en el caso de las emulsiones, la separación de fases. Esta inestabilidad puede conducir a una mayor dispersión de la luz y un aumento de la blancura de lo que cabría esperar basándose en el tamaño de partícula solo, así como en un nivel reducido de fotoprotección.

- Recientemente, se han planteado preocupaciones con respecto a las posibles consecuencias negativas para la salud de la penetración transdérmica de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico y la absorción sistémica de los filtros de filtro solar orgánicos y sus productos de degradación. Independientemente de si o hasta qué punto se justifican estas preocupaciones, ha habido y sigue habiendo una necesidad todavía no satisfecha de composiciones
- 5 fotoprotectoras tópicas que minimicen o, preferiblemente, no contengan filtros orgánicos de protección solar y/o agentes bloqueadores físicos de protección solar de tamaño nanométrico. Sigue existiendo la necesidad de polvos de óxido de zinc que sean de un tamaño suficientemente grande para no generar inquietudes acerca de la seguridad o la estabilidad del producto, que cuando se dispersan en una matriz transparente proporcionen una transparencia visible sustancial combinada con un mínimo o ningún blanqueo.
- 10 Como alternativa a la reducción del tamaño de partícula, la intensidad de la luz dispersada en las interfaces de partículas puede disminuirse al reducir la diferencia en el índice de refracción a través de la interfaz. Por ejemplo, se sabe que las películas y los recubrimientos nanoporosos exhiben una transparencia mejorada y una reflexión reducida asociada con la reducción en el índice de refracción relativo asociado con la estructura de la película. Por
- 15 ejemplo, Hiller et al (Nature Materials, 2002, 1, 59-63) describen películas poliméricas nanoporosas con transmisión de luz aumentada y reflexión reducida. La Patente de EE.UU. 7.075.229 enseña un dispositivo emisor de luz que incorpora una película de alúmina nanoporosa transparente. La Solicitud de Publicación de Patente de EE.UU. N° 2006/0188432 enseña un método para producir polvo de óxido de titanio poroso con transparencia mejorada.
- El documento WO2006/129793 describe un procedimiento para producir un polvo de óxido de zinc desintegrable. El método de producción obtenía polvo de óxido de zinc, en donde finas partículas primarias se agregan mediante una
- 20 conexión suelta entre sí para formar partículas secundarias en forma de varilla, en forma de bloque o tubulares, y las partículas secundarias se agregan adicionalmente para formar el polvo de óxido de zinc. El polvo de óxido de zinc podría ser desintegrado fácilmente a partículas primarias para obtener una excelente capacidad de protección UV y transmisión de la luz visible (transparencia). El método para producir el polvo de óxido de zinc desintegrable comprende neutralizar una solución acuosa que contiene una sal de zinc hidrosoluble y un ácido carboxílico o una
- 25 solución acuosa que contiene un carboxilato de zinc hidrosoluble con un carbonato de metal alcalino para producir un precipitado y calcinar el precipitado para obtener el polvo de óxido de zinc.
- Ha habido y sigue habiendo una necesidad de lograr transparencia utilizando una dispersión de polvos de óxido de zinc que no estén compuestos predominantemente de partículas de tamaño nanométrico. Esta necesidad se satisface mediante realizaciones de la presente invención.
- 30 Sumario de la invención
- De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un polvo de óxido de zinc que comprende agregados de óxido de zinc que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de al menos 10% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo
- 35 largo de una trayectoria de 20 micras de longitud a 550 nm de al menos uno de al menos 75%, al menos 80%, al menos 85% o al menos 93%, teniendo el polvo un tamaño medio en número de agregado de óxido de zinc de al menos 0,8 micras o al menos 1 micra, en donde los agregados son mesoporosos y tienen un volumen total de mesoporos de al menos 0,25 cm³/g o al menos 0,35 cm³/g o al menos 0,5 cm³/g.
- Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 20% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a través de una
- 40 trayectoria de 20 micras de longitud a 550 nm de al menos 75%, al menos 80% o al menos 88%.
- Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 30% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a través de una trayectoria de 20 micras de longitud a 550 nm de al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
- Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 40% en peso
- 45 de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a través de una trayectoria de 20 micras de longitud a 550 nm de al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
- Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 50% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a través de una trayectoria de 20 micras de longitud a 550 nm de al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
- Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 50% en peso
- 50 de óxido de zinc, produce un índice de blancura CIE menor que 30, o menor que 40 o menor que 50.

Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 30% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 25, o menor que 35 o menor que 45.

Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 20% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 25, o menor que 35 o menor que 45.

- 5 Opcionalmente, el polvo de óxido de zinc, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de 10% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 10, o menor que 20 o menor que 30.

- 10 Los agregados pueden tener tamaños en el intervalo de 0.1 a 100 micras. En una forma, el tamaño medio del agregado de óxido de zinc en número se puede comparar con un tamaño del agregado objetivo y se puede reducir utilizando la molienda, si el tamaño medio del agregado de óxido de zinc medio es mayor que el tamaño del agregado objetivo.

- 15 En una forma, el polvo de óxido de zinc mesoporoso, cuando se utiliza en una dispersión para proporcionar una composición transparente, para un porcentaje en peso dado de óxido de zinc añadido a la composición, el SPF de la composición puede ser mayor que el SPF alcanzado para una composición equivalente que comprende partículas no porosas de óxido de zinc que tienen un tamaño de partícula equivalente al tamaño medio del agregado de óxido de zinc en número.

En una forma, el índice de refracción del polvo es ajustable rellenando los mesoporos abiertos de los agregados con una sustancia distinta de aire.

- 20 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar el polvo de óxido de zinc del primer aspecto, estando el método caracterizado porque un material precursor de óxido de zinc mesoporoso se trata térmicamente para formar el polvo de óxido de zinc mesoporoso a una temperatura de tratamiento térmico en al menos una del intervalo 250-575°C; el intervalo de 300-525°C; el intervalo de 350-475°C; o el intervalo de 400-450°C y en el que el polvo precursor de óxido de zinc mesoporoso se sintetiza añadiendo una solución acuosa de cloruro de zinc a una solución acuosa de carbonato de sodio mientras se agita para provocar la precipitación de un polvo de carbonato de zinc mesoporoso, en el que la relación molar de cloruro de zinc a carbonato de sodio presente cuando se hace reaccionar la solución acuosa de cloruro de zinc y la solución acuosa de carbonato de sodio es una de: al menos 1:2 o al menos 1:3.

Breve Descripción de los Dibujos

Con el fin de facilitar una comprensión más detallada de la naturaleza de la invención, se describirán ahora en detalle realizaciones, solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

- 30 La Figura 1 es una micrografía electrónica de barrido de alta resolución del polvo de óxido de zinc mesoporoso del Ejemplo 1 a un bajo aumento que muestra el tamaño de los agregados;

la Figura 2 es una micrografía electrónica de barrido de alta resolución del polvo de óxido de zinc mesoporoso del Ejemplo 1 con un aumento mayor que muestra los mesoporos abiertos de los agregados;

- 35 la Figura 3 es un gráfico que muestra las mediciones del peso específico de las dispersiones del Ejemplo 4 representadas en función del % en peso de óxido de zinc, así como una curva teórica calculada suponiendo que los poros abiertos están llenos de benzoato de alquilo;

la Figura 4 muestra la distribución ponderada en número de tamaños de partícula para una dispersión de óxido de zinc mesoporoso molido en Triglicéridos Caprílicos Cápricos medido utilizando atenuación acústica (Dispersion Technology DT1200).

- 40 La Figura 5 muestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la distribución de poros abiertos;

la Figura 6 ilustra gráficamente la relación entre el volumen de poros y la temperatura de tratamiento térmico;

la Figura 7 ilustra gráficamente el efecto del volumen total de poros en el índice de blancura de dispersiones formadas de acuerdo con el Ejemplo 4;

- 45 la Figura 8 ilustra gráficamente el efecto del volumen total de poros en la transmitancia visible total de dispersiones formadas de acuerdo con el Ejemplo 4;

la Figura 9 ilustra gráficamente el efecto de la concentración de ZnO en la transmitancia visible total; y

la Figura 10 ilustra gráficamente el efecto de la concentración de ZnO en el índice de blancura CIE.

Descripción Detallada de Realizaciones de la Invención

Ahora se describen realizaciones particulares de la presente invención. La terminología utilizada en esta memoria tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no pretende limitar el alcance de la presente invención. A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen los mismos significados que los que entiende comúnmente un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. A menos que se indique lo contrario, tal como se utiliza en la presente solicitud, los porcentajes numéricos se refieren al porcentaje en peso de un ingrediente especificado en relación con el peso total de la composición.

El término "agregados" se refiere a una pluralidad de cristalitos primarios de óxido de zinc unidos entre sí en interfaces compartidas. Debido a la fuerte unión interfacial entre los cristalitos primarios, es necesario utilizar procesos de trituración mecánicos tales como la molienda de perlas de alta energía para reducir el tamaño del agregado. A este respecto, un "aglomerado" difiere de un "agregado" en que el enlace más débil entre los cristalitos aglomerados permite que los aglomerados se separen y dispersen utilizando una mezclasadura de alto cizallamiento o procesos similares de mezclasadura y dispersión de baja energía.

La expresión "tamaño del agregado", tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, se refiere al tamaño total de agregados discretos no unidos que se dispersan individualmente en un medio líquido, semisólido o sólido. El "tamaño medio del agregado" se define matemáticamente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\langle d \rangle = \sum f_i \cdot d_i$$

en donde

$\langle d \rangle$ es el tamaño medio del agregado;

d_i es el diámetro del agregado; y

f_i es la fracción de agregados con un valor de diámetro de d_i .

El tamaño medio del agregado se puede reseñar en base al número agregado ponderado o en base al volumen. Los expertos en la técnica apreciarán que para un polvo dado con una distribución dada de tamaños de partículas, la media ponderada del volumen siempre será mayor que la media ponderada en número. El tamaño del agregado puede expresarse en términos de una distribución de agregados medida utilizando microscopía, dispersión de la luz, dispersión acústica, sedimentación u otras técnicas de dimensionamiento conocidas por los expertos en la técnica. En la siguiente descripción, la distribución de tamaños de los agregados se midió utilizando tanto la dispersión de luz láser estática como la atenuación acústica.

Tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, el término "mesoporoso" se refiere a poros que varían en tamaño desde aproximadamente 2 nm hasta aproximadamente 100 nm. Los poros se clasifican como "poros abiertos" que se conectan y se abren en una superficie del agregado, o como "poros cerrados" que están sellados frente a la entrada de fluido desde la superficie del agregado. La distribución de los tamaños de poros y el volumen total de poros de los agregados se puede medir utilizando la adsorción de gas y la picnometría u otras técnicas que son conocidas por los expertos en la técnica.

La expresión "volumen total de la envoltura" se define como el volumen absoluto del agregado en función de su tamaño. El volumen total de la envoltura es igual al volumen de óxido de zinc realmente presente en el agregado más el volumen total de poros (que a su vez es la suma del volumen de poros cerrados y el volumen de poros abiertos).

El término "dispersado" se refiere a agregados o polvos que están suspendidos y rodeados por una fase continua. El término "dispersión" se refiere a una pluralidad de agregados que están suspendidos dentro de otra sustancia, "el soporte". Los agregados se distribuirán de manera sustancialmente uniforme cuando se dispersen dentro del soporte.

La expresión "una composición transparente" incluye composiciones que tienen aplicación como una preparación cosmética, como un filtro solar, como un recubrimiento, en un plástico, como una preparación cosmética, o como una preparación farmacéutica. Ventajosamente, las composiciones son capaces de proporcionar protección UV de amplio espectro.

El polvo de óxido de zinc mesoporoso de la presente invención está en forma de agregados que tienen tamaños en el intervalo de 0,1 a 100 micras, siendo preferible de 0,2 a 10 micras. De manera significativa, los agregados de la presente invención pueden ser de un tamaño suficientemente grande para que no surjan problemas de seguridad potenciales. El tamaño medio ponderado en número de los agregados en la presente invención es mayor que 0,8 micras, aunque se ha logrado una alta transparencia utilizando dispersiones del polvo de óxido de zinc mesoporoso con un tamaño de agregado medio mayor que 1 micra o 1,5 micras y para el tamaño medio ponderado en volumen en el intervalo de 3 micras a 10 micras.

El tamaño medio de los agregados puede compararse con un tamaño objetivo de los agregados y ajustarse si es necesario. El tamaño medio de los agregados se puede ajustar para cumplir con un tamaño objetivo de los agregados utilizando cualquier número de métodos adecuados, por ejemplo el uso de uno o más tamices, rejillas, mallas o filtros que permiten que se retenga el agregado mayor que un tamaño dado mientras que los agregados más pequeños que un tamaño dado pasen a través de una pluralidad de aberturas de tamaño adecuado. El tamaño medio de los agregados también se puede ajustar utilizando otros métodos de separación, tales como clasificadores de la centrifugación, filtración o separación de ciclones. Igualmente, el tamaño medio de los agregados puede reducirse a un valor dado mediante molienda de perlas de atrición en un soporte fluido.

El polvo de óxido de zinc mesoporoso de la presente invención se caracteriza porque los agregados tienen un volumen total de mesoporos de al menos $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cada uno de los agregados comprende una pluralidad de cristallitos de óxido de zinc que tienen un tamaño de cristallito medio en el intervalo de 5 nm a aproximadamente 50 nm y un alto nivel de porosidad interna, que se describe con mayor detalle a continuación.

El tamaño de los poros de los agregados está en el intervalo de 2 nm a 100 nm, preferiblemente en el intervalo de 20 a 70 nm. Los poros incluyen tanto poros abiertos que se conectan a través del agregado permitiendo el ingreso de fluido desde la superficie de los agregados, como poros cerrados que están sellados contra el ingreso de fluido desde la superficie de los agregados. La distribución de tamaño de los mesoporos abiertos y el volumen total de mesoporos se miden utilizando técnicas de adsorción de gases conocidas por los expertos en la técnica. A modo de ejemplo, el tamaño medio de los poros abiertos de los agregados es de aproximadamente 30 nm para un volumen total de poros abiertos mayor que $0,35 \text{ cm}^3/\text{gramo}$. En una forma de la presente invención, los agregados tienen una distribución del tamaño de poros unimodal, siendo el tamaño medio de los poros igual a 35 nm. El área de superficie específica medida por desorción de gas está en el intervalo de 20-70 m^2/g .

En una forma, los poros cerrados representan del 2% a aproximadamente el 15% del volumen total de la envoltura del agregado, medido utilizando picnometría de gas helio.

Los mejores resultados en términos de alta transparencia se logran cuando el polvo de óxido de zinc mesoporoso se dispersa en un soporte cuando el volumen total de poros es al menos el 50% del volumen total de la envoltura de los agregados. Como consecuencia de la presencia de un volumen total de poros tan alto, el polvo de óxido de zinc mesoporoso tiene una densidad aparente inferior a $0,7 \text{ g/cm}^3$ medida utilizando técnicas estándares conocidas por los expertos en la técnica. La densidad de la envoltura de los agregados es ajustable. Cuando se dispersan, los mesoporos abiertos de los agregados pueden llenarse con el soporte, que puede ser un gas o un líquido, mientras que los mesoporos cerrados se llenan con una fase gaseosa, tal como CO_2 o aire. El relleno de los poros abiertos con una fase líquida de menor densidad que el óxido de zinc durante la dispersión proporciona una mayor estabilidad contra la sedimentación inducida por la gravedad durante y después de la dispersión.

Sin querer estar limitados por la teoría, se entiende que, debido a la meso-escala de la estructura de poros de los agregados (<100 nm) y el tamaño de los mesoporos, el índice de refracción de los agregados es igual al promedio ponderado en volumen del índice de refracción de los poros cerrados llenos de aire, de los poros abiertos llenos de líquido y los cristallitos de óxido de zinc cuando el polvo de óxido de zinc mesoporoso se dispersa en un soporte líquido. Por lo tanto, a medida que el volumen de mesoporos abiertos aumenta, se reduce la diferencia en el índice de refracción de los agregados en relación con la fase del soporte de la dispersión. La reducción en el índice de refracción relativo de los agregados disminuye la dispersión, dando como resultado una disminución en la blancura y un aumento en la transparencia de las dispersiones que contienen los agregados. Así, el polvo de óxido de zinc mesoporoso se puede utilizar en una dispersión para proporcionar una composición fotoprotectora transparente que tiene aplicación en preparaciones cosméticas, como protector solar, como revestimiento, en un plástico, en preparaciones farmacéuticas, en preparaciones cosméticas o como materia prima cerámica. El polvo de óxido de zinc mesoporoso de la presente invención, cuando se dispersa en un soporte adecuado, permite que las composiciones sean altamente transparentes a la radiación visible, mientras que al mismo tiempo proporcionen un amplio espectro de protección contra la radiación UV.

Para un porcentaje en peso dado de óxido de zinc añadido a una composición, se logran valores más altos de SPF utilizando los polvos de óxido de zinc mesoporoso de la presente invención en comparación con los valores de SPF

alcanzados para una composición que comprende partículas de óxido de zinc no porosas de tamaño equivalente. Sin desear estar ligados por la teoría, se entiende que la estructura mesoporosa de los agregados determina que la absorción de UV de los agregados sea mayor que el polvo de óxido de zinc no poroso de absorción UV del mismo tamaño. Por lo tanto, los polvos de óxido de zinc mesoporoso se pueden utilizar en una dispersión para proporcionar composiciones fotoprotectoras que proporcionan un SPF deseado y una protección de amplio espectro, al tiempo que minimizan o, preferiblemente, eliminan la necesidad de añadir filtros UV orgánicos que consisten en longitudes nanomoleculares o la necesidad de añadir agentes físicos nanométricos bloqueadores de UV.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos adicionales de la presente invención. Los componentes y los ingredientes específicos se presentan como típicos, y se pueden derivar diversas modificaciones a la vista de la descripción anterior dentro del alcance de la invención. Todos los porcentajes, relaciones y proporciones en esta memoria son en peso, a menos que se especifique lo contrario. Todas las temperaturas están en grados Celsius, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1: Preparación de un Precursor de Carbonato de Zinc mesoporoso

Polvo precursor de carbonato de zinc se sintetizó por reacción de soluciones acuosas de cloruro de zinc y carbonato de sodio en la relación molar de $1 \text{ ZnCl}_2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ a temperatura ambiente. Las soluciones individuales consistieron en 1230 g de cloruro de zinc disuelto en 4 L de agua desionizada y 960 g de carbonato de sodio disuelto en 10 L de agua DI. La solución de cloruro de zinc se añadió con agitación vigorosa a la solución de carbonato, dando como resultado un precipitado blanco. El precipitado se lavó utilizando agua desionizada a menos de 100 ppm y se secó a 120 grados Celsius.

La estructura cristalina del polvo resultante se caracterizó por difracción de rayos X que mostró la fase de hidrocincita como la única fase presente. El examen con microscopio electrónico de barrido (SEM) del polvo demostró que consistía en agregados mesoporosos de cristallitos primarios. El área de superficie específica del polvo medido utilizando la adsorción de gases (método BET, Micromeritics Tristar) fue de $62.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

La distribución de los poros abiertos se midió utilizando técnicas de adsorción de gases (Micromeritics Tristar) de acuerdo con el método de Barrett-Joyner-Helenda (descrito en Techniques de l'Ingenieur [Técnicas del Ingeniero] y titulado "Texture des solides poreux ou divises" [Textura de sólidos porosos o divididos], págs. 3645-1 a 3645-13). Las mediciones de tamaño de los poros mostraron una distribución de tamaños de poro entre 2 nm y 100 nm (mesoporos) con un tamaño de poro medio igual a 27,3 nm. El volumen total de mesoporos abiertos fue de $0,476 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ejemplo 2: Preparación de polvo de óxido de zinc mesoporoso

El polvo de óxido de zinc se preparó a partir del polvo de hidrozincita del Ejemplo 1 por tratamiento térmico a una temperatura de 385°C en un horno eléctrico. Las muestras se sometieron a calentamiento lento con una velocidad de rampa del horno de $100^\circ\text{C}/\text{h}$ y se mantuvieron durante 7,5 horas a la temperatura establecida, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. El polvo resultante tenía un color blanquecino. La difracción de rayos X demostró que ZnO (fase de wurtzita) era la única fase cristalina presente después de la calcinación.

El polvo tratado térmicamente se caracterizó utilizando técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica y descritas con mayor detalle más adelante. Un resumen de los resultados se muestra en la Tabla 1.

La distribución del tamaño de los agregados se midió utilizando un instrumento de dispersión láser Malvern Mastersizer 2000. El tamaño medio de los agregados fue de 4.1 micras, basado en la ponderación en volumen y de 1,1 micras para el tamaño medio ponderado en número del agregado.

El tamaño medio de los cristallitos primarios medido utilizando difracción de rayos X fue de 14 nm. La superficie específica fue de $49,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Las mediciones de la porosidad mostraron una estructura porosa mesoporosa. La mesoporosidad era de dos formas, poros cerrados a la superficie (porosidad cerrada) y poros intercristalinos abiertos a la superficie.

Las mediciones del tamaño de poros abiertos utilizando el método de Barrett-Joyner-Helenda mostraron una distribución de tamaños entre 2 nm y 100 nm con un tamaño medio de poros abiertos igual a aproximadamente 37 nm. El volumen total de mesoporos abiertos fue de $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los valores de porosidad cerrada se obtuvieron a partir de mediciones de la densidad del esqueleto utilizando picnometría de gas helio (Micromeritics AccuPyc 1330). La porosidad cerrada se calculó a partir de la densidad esquelética de los agregados de óxido de zinc seco de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad (\%)} = 100 \times (1 - \text{densidad esquelética del agregado de la muestra} / \text{densidad de ZnO})$$

en donde, la densidad verdadera (excluyendo el volumen de poros abiertos y cerrados) de ZnO = 5,606 g/cm³. Las mediciones del picnómetro mostraron que la porosidad cerrada era de 2,6%.

Tabla 1: Sumario de las características del polvo de ZnO

Propiedad	Técnica	Resultado
Tamaño medio del agregado (media del volumen)	Dispersión Láser	4,1 micras (distribución en volumen)
Tamaño medio del agregado (media del número)	Dispersión Láser	1,1 micras (distribución en número)
Estructura del agregado	SEM	Agregados de cristalitos primarios de 15-20 nm
Tamaño del cristalito primario	XRD	14 nm
Área de superficie específica	BET	49,8 m ² /gramo
Densidad esquelética/volumen de poros cerrados	Picnometría	2,6% (0,0047 cm ³ /gramo)
Tamaño medio de poros abiertos (media del volumen)	Adsorción de gases	37,3 nm
Volumen de poros abiertos	Adsorción de gases	0,65 cm ³ /gramo
Volumen Total de Poros	Cálculo	0,655 cm ³ /gramo

5 Los valores de porosidad abierta y cerrada se utilizaron para calcular el volumen total de la envoltura y la densidad de la envoltura para los agregados en el aire.

10 En la Tabla 2, los valores del volumen total de la envoltura, la porosidad total y la densidad de la envoltura para los agregados en el aire se comparan con los valores correspondientes para el polvo de óxido de zinc no poroso. Cuando se incluyen tanto la porosidad cerrada como la abierta, la porosidad total en los agregados igualó al 79% del volumen total de la envoltura y la densidad de la envoltura de los agregados de óxido de zinc mesoporoso en el aire se redujo a 1,19 g/cm³ del valor teórico para ZnO de 5,606 g/cm³.

Tabla 2: Comparación de los valores de volumen y densidad de agregados y partículas de ZnO no porosas

Propiedad	Partículas de ZnO no porosas	Agregados
Volumen Total de la envoltura cm ³ /g	0,176	0,834
Porosidad total	0	79%
Densidad de la envoltura de agregados en el aire - g/cm ³	5,61	1,19

15 Ejemplo 3: Morfología del polvo de óxido de zinc mesoporoso

20 Micrografías electrónicas de barrido de polvo de óxido de zinc mesoporoso de alta resolución procesado a partir de un precursor de hidrocincita mediante tratamiento térmico a 425°C se muestran en dos aumentos diferentes en las Figuras 1 y 2. El polvo de óxido de zinc consistía en agregados aproximadamente equiaxiales que oscilan en tamaño entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 micras. Tal como se muestra en la Figura 2, los agregados exhibieron una estructura mesoporosa que consistía en una pluralidad de cristalitos primarios unidos entre sí para formar los agregados, de acuerdo con los resultados en el Ejemplo 2.

Ejemplo 4: Dispersiones de Polvo de Óxido de Zinc Mesoporoso

El polvo de óxido de cinc mesoporoso del Ejemplo 3 se dispersó en benzoato de alquilo C12-15 utilizando ácido isoesteárico y ácido polihidroxiesteárico como dispersantes por simple mezcladura manual. La Figura 3 muestra las mediciones de la gravedad específica de las dispersiones resultantes representadas en función del % en peso de ZnO. También se muestra la curva teórica calculada asumiendo que los poros abiertos se llenan con benzoato de alquilo o dispersantes (densidad = 0.925 g/cm³) y los poros cerrados se llenan con aire (densidad ~ 0). La excelente concordancia entre las curvas medidas y calculadas confirmó que el benzoato de alquilo llenaba los poros abiertos en los agregados.

Los valores de porosidad total se utilizaron para calcular la densidad de la envoltura y el índice de refracción de los agregados de óxido de zinc mesoporoso dispersados en benzoato de alquilo C12-15. El cálculo asume valores del índice de refracción igual a 1,5 y de la densidad igual a 0,96 g/cm³ para el benzoato de alquilo C12-15. En la Tabla 3, los valores de la densidad total y los valores del índice de refracción para los agregados se comparan con los valores correspondientes para partículas de óxido de zinc no porosas. La densidad de la envoltura del polvo de óxido de zinc mesoporoso en el benzoato de alquilo C12-15 se reduce a 1,92 g/cm³ a partir de su valor teórico de 5,606 g/cm³.

Tabla 3: Comparación de los valores de volumen y densidad de agregados y partículas de ZnO no porosas

Propiedad	Partículas de ZnO no porosas	Agregados
Densidad de Envoltura - aceite (g/cm ³)	5,606	1,92
Índice de Refracción	2,01	1,59

Ejemplo 5: Efecto de la Molienda en el Tamaño del Agregado

Las dispersiones formadas de acuerdo con el Ejemplo 4 se molieron en un molino de bolas de laboratorio. El tamaño medio del agregado antes y después de la molienda de las perlas se midió utilizando Dispersión Láser (Malvern Mastersizer 2000). La Tabla 4 muestra el efecto del tiempo de molienda de las perlas en el tamaño medio del agregado de un 50% en peso del polvo de óxido de zinc mesoporoso dispersado en benzoato de alquilo. La molienda provocó una reducción en el tamaño del agregado tal como se entendería por un experto en la técnica.

Tabla 4: Efecto de la molienda de perlas sobre el tamaño del agregado

Tiempo de Molienda (h)	Tamaño medio del agregado en volumen (µm)	Tamaño medio del agregado en número (µm)
0	9,3	1,19
4	5,1	1,00

Se formó una segunda dispersión de acuerdo con el Ejemplo 4, con la excepción de que se utilizó como soporte el Triglicérido Caprílico Cáprico (CCT). La dispersión se molió en un molino de bolas. Las mediciones del tamaño de partícula se llevaron a cabo utilizando Dispersión por Láser y Atenuación Acústica (Dispersion Technology DT-1200). La Figura 4 muestra la curva de distribución del tamaño de partícula ponderada obtenida utilizando la Atenuación Acústica. La distribución del tamaño medio ponderada en número obtenida utilizando la Atenuación Acústica fue de 1,55 micras en comparación con el valor de 1,17 micras medido utilizando Dispersión Láser. No se detectaron agregados que tuvieran tamaños de menos de 0,100 micras utilizando ninguna de las dos técnicas para esta segunda dispersión, ya sea antes o después de la molienda de las perlas.

Para confirmar que la pluralidad de cristalitos de óxido de zinc están unidos entre sí para formar agregados en lugar de una aglomeración suelta, se sometió una dispersión pre-mezclada de 50% en peso de los agregados de óxido de zinc en benzoato de alquilo a una mezcladura de alto cizallamiento bajo las siguientes condiciones:

Mezclador:	Silverson L4RT
Velocidad de mezcladura:	7000 rpm
Tiempo de mezcladura:	20 minutos
Volumen de la muestra:	60 ml

El tamaño medio del agregado antes y después de la alta mezcladura se midió utilizando un Malvern Mastersizer 2000. No se observó cambio significativo alguno en el tamaño medio del agregado después de la mezcladura de alto cizallamiento. Una diferencia entre aglomerados y agregados es que la mezcladura de alto cizallamiento es

suficiente para separar un aglomerado, mientras que el tamaño medio de un agregado mostrará poca diferencia. Los resultados mostrados en la Tabla 4 anterior demuestran que el polvo de óxido de zinc de la presente invención está en forma agregada.

Ejemplo 6: Propiedades Ópticas

- 5 Las propiedades ópticas de las dispersiones del Ejemplo 5 se evaluaron utilizando mediciones espectrales UV/visible. Las propiedades ópticas de las dispersiones, específicamente, la transparencia total, la absorbencia total y el índice de blancura CIE se enumeran a continuación en la Tabla 5.

La expresión "absorbencia total" tal como se utiliza en esta memoria descriptiva se define matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$10 \quad A = -\ln(T\%/100)$$

En dónde

A es la absorbencia total

T es la transmitancia total a una longitud de onda de 550 nm medida como un porcentaje

- 15 Cada una de las dispersiones se colocó en una celda de cuarzo de 20 micras en longitud de trayectoria óptica. Las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Carey 300 bio UV-Vis equipado con una esfera integradora. El coeficiente de extinción total se calculó a partir de los valores de transmitancia total utilizando las ecuaciones anteriores. Los valores del índice de blancura CIE de las formulaciones se calcularon a partir de los valores de reflectancia según la norma australiana ASTM-E313.

- 20 Para fines de comparación, la Tabla 5 también incluye datos para formulaciones de la técnica anterior que comprenden 40 - 60% en peso de los siguientes tipos de partículas de un solo cristalito de óxido de zinc:

- a) nanopartículas de ZnO recubiertas con silicona que tienen un diámetro medio de partícula de ~ 30 nm, preparadas utilizando el método descrito en la patente de EE.UU. 6.503.475;
 b) nanopartículas de ZnO recubiertas con ácido esteárico que tienen un tamaño medio de partícula de ~ 30 nm, preparadas utilizando el método descrito en la patente de EE.UU. 6.503.475;
 25 c) nanopartículas de ZnO recubiertas con sílice que tienen un tamaño medio de partícula de 82 nm, preparadas utilizando el método descrito en la patente de EE.UU. 5.587.148.

- Las formulaciones de la presente invención que comprenden agregados mesoporosos tienen transparencias significativamente más altas y valores de blancura más bajos que las formulaciones comparativas de la técnica anterior, a pesar del tamaño significativamente mayor de los agregados. Esto da como resultado menores coeficientes de extinción (menos de 0,05) y valores de blancura más bajos (menos de 25). Si bien la molienda de las perlas dio como resultado una mejora de la transparencia y la blancura, no se requirió la molienda para lograr valores de transparencia y blancura que excedan de las formulaciones de la técnica anterior.

35

Tabla 5: Propiedades Ópticas

	Tal como mezclado	Tras molienda en perlas	Nanopartículas de ZnO revestidas con silicona	Nanopartículas de ZnO revestidas con ácido esteárico	Nanopartículas de ZnO revestidas con sílice
Concentración de óxido de zinc (% en peso)	50	50	60	40	50
Agregado/Tamaño de partícula (micras)	1,081	0,942	0,035	0,035	0,080

Transmitancia total media en número a 550 nm (%)	84,8	87,3	82,0	70,5	50,8
Absorbencia total a 550 nm	0,165	0,136	0,198	0,350	0,677
Índice de blancura CIE	28	26	34	53	60

Ejemplo 7: Efecto de la química de reacción (Ejemplo contrario al ejemplo 1)

5 Polvos precursores de carbonato de zinc se sintetizaron haciendo reaccionar soluciones acuosas de cloruro de zinc y carbonato de sodio siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon relaciones molares de ZnCl_2 Na_2CO_3 de 1:2 y 1:1.

Los polvos resultantes se caracterizaron por difracción de rayos X que demostró que la hidrocincita era la única fase presente en las muestras de relación molar 1:2 y 1:1.

Los polvos fueron entonces tratados térmicamente a 380°C durante 7 horas, dando como resultado un polvo blanco. Utilizando la difracción de rayos X, se identificó la ZnO (wurtzita) como la única fase cristalina.

10 Las propiedades de los polvos y de las dispersiones preparadas a partir de los polvos se resumen en la Tabla 6. Los valores de volumen de poros disminuyeron con la disminución de la relación molar de ZnCl_2 Na_2CO_3 . Los volúmenes de poros más pequeños para las relaciones molares 1:1 y 1:2 se reflejan en valores mayores de densidad de la envoltura e índice de refracción.

15 Las muestras sintetizadas con una relación molar 1:1 de ZnCl_2 Na_2CO_3 también mostraron una significativa disminución del tamaño medio de agregado de 0,204 micras en comparación con los tamaños medios de agregados de las muestras con relaciones molares de 1:3 y 1:2.

20 El índice de blancura y el coeficiente de extinción de la muestra preparada con la relación 1:1 de ZnCl_2 : Na_2CO_3 se redujeron significativamente debido a la reducción en el volumen de poros totales y el índice de refracción. A pesar de la dispersión reducida asociada con el tamaño de partícula pequeño, el índice de blancura de la muestra de relación 1:1 fue de 37,0 en comparación con 20,1 para la relación de 1:3 y de 17,1 para la relación de 1:2. De forma similar, la muestra de relación 1:1 mostró un aumento de ~ 50% en el coeficiente de extinción en comparación con la relación molar 1:3.

25 Los resultados demuestran que se requiere una estequiometría de reacción de una relación molar de ZnCl_2 : Na_2CO_3 de 1:2 o superior) al sintetizar agregados de óxido de zinc mesoporosos para lograr la combinación de gran tamaño agregado, gran volumen total de poros mesoporosos, baja blancura y alta transparencia de la presente invención.

Tabla 6: Sumario del efecto de la relación molar en las propiedades de los agregados

Propiedad	Relación molar de ZnCl_2 y Na_2CO_3		
	1:3	1:2	1:1
Tamaño medio de partículas (micras) ponderado en número	1,09	1,02	0,20
Tamaño medio de mesoporos abiertos (nm)	37,3	33,2	40,7
Volumen de mesoporos abierto (m^3/g)	0,65	0,45	0,28
Volumen total de poros (cm^3/g)	0,655	0,455	0,295
Densidad de la envoltura (g/cm^3) (en benzoato de alquilo C12-15)	1,92	2,22	2,68
Índice de blancura	20,1	17,1	37,0

Ejemplo 8: Efecto de volumen de poros en la transparencia y la blancura

30 Muestras de agregados de óxido de zinc que contienen diferentes volúmenes de poro se prepararon de acuerdo con el Ejemplo 2, excepto que la temperatura del tratamiento térmico se varió entre 385°C y 625°C.

La Figura 5 muestra el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en la distribución de poros abiertos. Las distribuciones de tamaño de poro son unimodales. El tamaño medio de los poros no cambió significativamente con la temperatura. Sin embargo, tal como se muestra en la Figura 6, el volumen de los poros mesoporos disminuyó significativamente con el aumento de la temperatura debido a la sinterización de los cristalitos. El efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre el volumen de los poros se muestra en la Figura 5.

Las Figuras 7 y 8 muestran el efecto del volumen total de poros en el índice de blancura y la transmitancia visible total, respectivamente, de dispersiones formadas de acuerdo con el Ejemplo 4. Se observa que los valores de blancura baja y alta transmitancia requieren un volumen total de poros suficientemente grande. Los resultados de los Ejemplos 7 y 8 demuestran la importancia crítica del volumen de los poros para lograr una blancura baja y una transparencia alta en los agregados mesoporosos del tamaño de micras.

Se espera que otros métodos para lograr un gran volumen de mesoporos, además de las condiciones de estequiometría de reacción y de tratamiento térmico, también proporcionen polvos para formulaciones de baja blancura y alta transparencia.

Ejemplo 9: Efecto de la concentración de óxido de zinc sobre las propiedades ópticas

Se prepararon dispersiones que contenían 2,5% a 50% en peso de ZnO mesoporoso en Triglicérido Caprílico Cáprico utilizando un molino de perlas de laboratorio. Las mediciones de transmitancia óptica se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Carey 300 bio UV-Vis equipado con una esfera integradora. Las muestras se colocaron en una celda de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 0,02 mm.

La Figura 9 muestra el efecto de la concentración de óxido de zinc en la transmitancia total de luz visible. Las mediciones de transmitancia se tomaron a una longitud de onda de 550 nm (centro del espectro visible) y la longitud de la trayectoria (grosor de la celda) es de 20 micras. Los resultados demuestran que la transmitancia inicialmente disminuyó y luego se estabilizó para concentraciones de óxido de zinc superiores al 25% en peso. También se observó una nivelación similar en las mediciones del índice de blancura CIE, tal como se muestra en la Figura 10.

Resultará evidente para los expertos en la técnica relevante que pueden realizarse numerosas variaciones y modificaciones sin apartarse de los conceptos inventivos básicos. Por ejemplo, los poros abiertos de los agregados se pueden rellenar con un medicamento en forma fluida, seguido del recubrimiento del agregado con un recubrimiento entérico para cubrir el medicamento dentro del polvo de óxido de zinc mesoporoso para su liberación retardada en el uso. Todas estas modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de la presente invención, cuya naturaleza se determinará a partir de la descripción anterior y las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de óxido de zinc que comprende agregados de óxido de zinc que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de al menos 10% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo largo de una trayectoria de 20 micrómetros de longitud a 550 nm de al menos uno de:
 - 5 al menos 75%, al menos 80%, al menos 85% o al menos 93%, teniendo el polvo un tamaño medio en número de agregado de óxido de zinc, sobre una base ponderada en número del agregado, de al menos 0,8 micrómetros o al menos 1 micrómetro, en donde los agregados son mesoporosos y tienen un volumen total de mesoporos de al menos 0,25 cm³/g o al menos 0,35 cm³/g o al menos 0,5 cm³/g.
2. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 10 20% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo largo de una trayectoria de 20 micrómetros de longitud a 550 nm de al menos uno de: al menos 75%, al menos 80% o al menos 88%.
3. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 15 30% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo largo de una trayectoria de 20 micrómetros de longitud a 550 nm de al menos uno de: al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
4. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 20 40% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo largo de una trayectoria de 20 micrómetros de longitud a 550 nm de al menos uno de: al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
5. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 25 50% en peso de óxido de zinc, produce una composición transparente que tiene una transmitancia visible total a lo largo de una trayectoria de 20 micrómetros de longitud a 550 nm de al menos uno de: al menos 75%, al menos 80% o al menos 85%.
6. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 50% en peso de óxido de zinc, produce un índice de blancura CIE menor que 30, o menor que 40 o menor que 50.
7. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 30% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 25, o menor que 35 o menor que 45.
8. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 30 20% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 25, o menor que 35 o menor que 45.
9. El polvo de óxido de zinc de la reivindicación 1 que, cuando se utiliza en una dispersión a una concentración de
 - 10% en peso, produce un índice de blancura CIE menor que 10, o menor que 20 o menor que 30.
10. El polvo de óxido de zinc de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde los agregados tienen tamaños en el intervalo de 0,1 a 100 micrómetros.
11. El polvo de óxido de zinc de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que, cuando se utiliza en una dispersión para proporcionar una composición transparente, para un porcentaje en peso dado de óxido de zinc añadido a la composición, el SPF de la composición puede ser mayor que el SPF alcanzado para una composición equivalente que comprende partículas no porosas de óxido de zinc que tienen un tamaño de partícula equivalente al tamaño medio del agregado de óxido de zinc en número.
12. El polvo de óxido de zinc de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el índice de refracción del polvo es ajustable rellenando los mesoporos abiertos de los agregados con una sustancia distinta de aire.
13. Un método para fabricar el polvo de óxido de zinc de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, estando el método caracterizado porque un material precursor de óxido de zinc mesoporoso se trata térmicamente para formar el polvo de óxido de zinc mesoporoso a una temperatura de tratamiento térmico en al menos una del intervalo 250-575°C; el intervalo de 300-525°C; el intervalo de 350-475°C; o el intervalo de 400-450°C, y en el que el polvo precursor de óxido de zinc mesoporoso se sintetiza añadiendo una solución acuosa de cloruro de zinc a una solución acuosa de carbonato de sodio mientras se agita para provocar la precipitación de un polvo de carbonato de zinc mesoporoso, en el que la relación molar de cloruro de zinc a carbonato de sodio presente cuando se hace

reaccionar la solución acuosa de cloruro de zinc y la solución acuosa de carbonato de sodio es una de: al menos 1:2 o al menos 1:3.

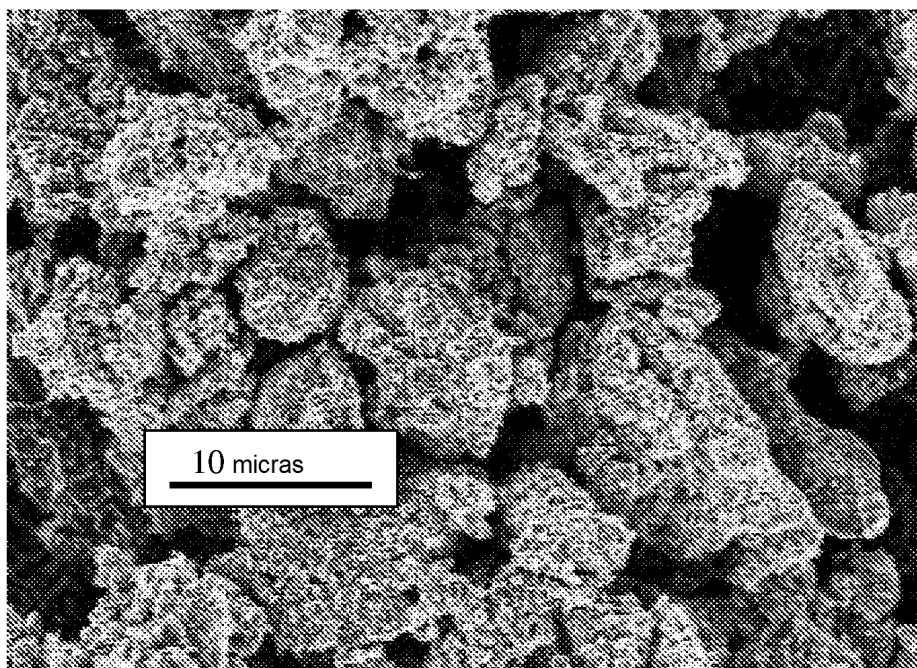


Figura 1

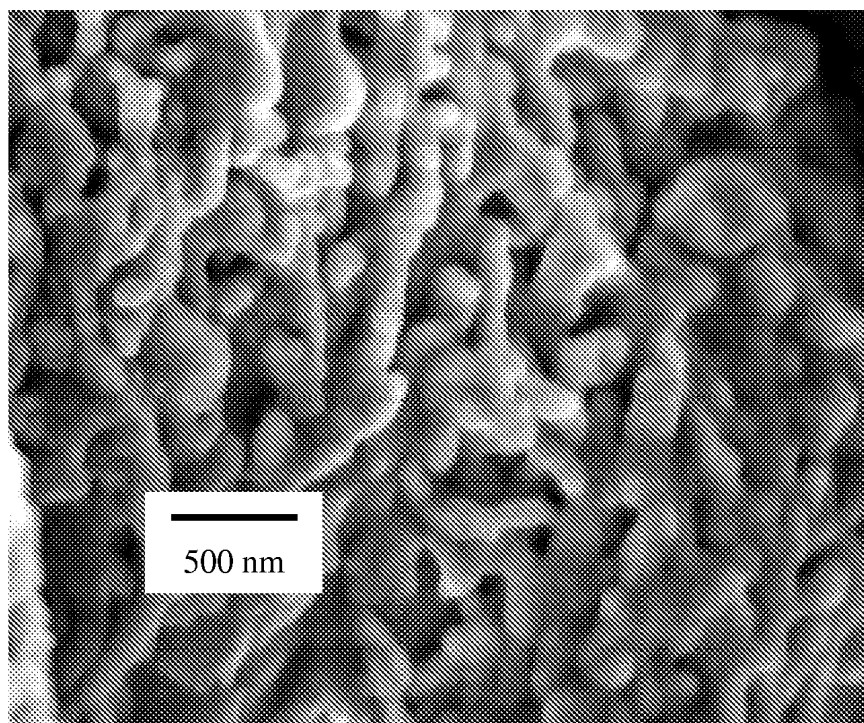


Figura 2

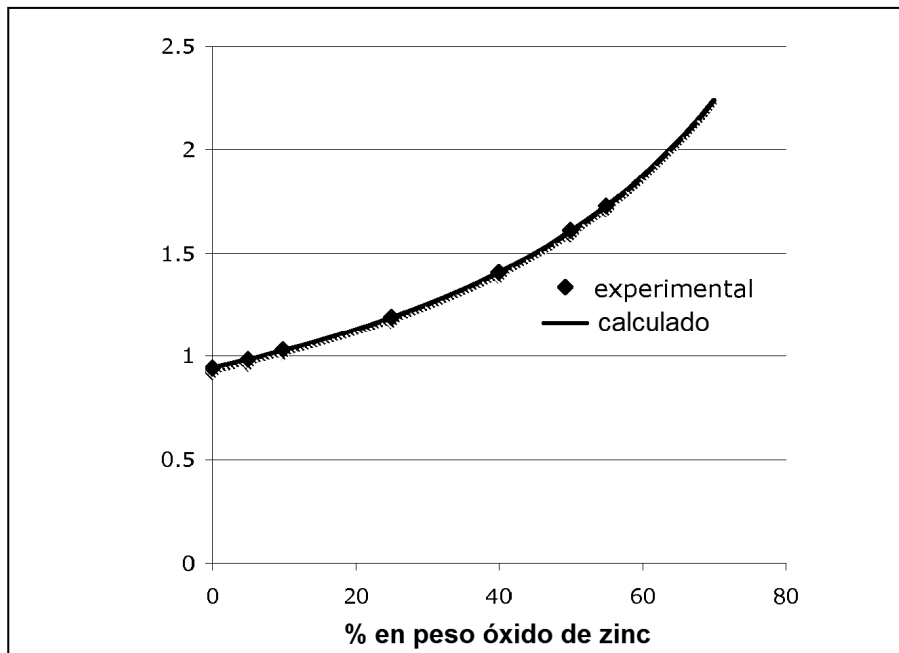


Figura 3

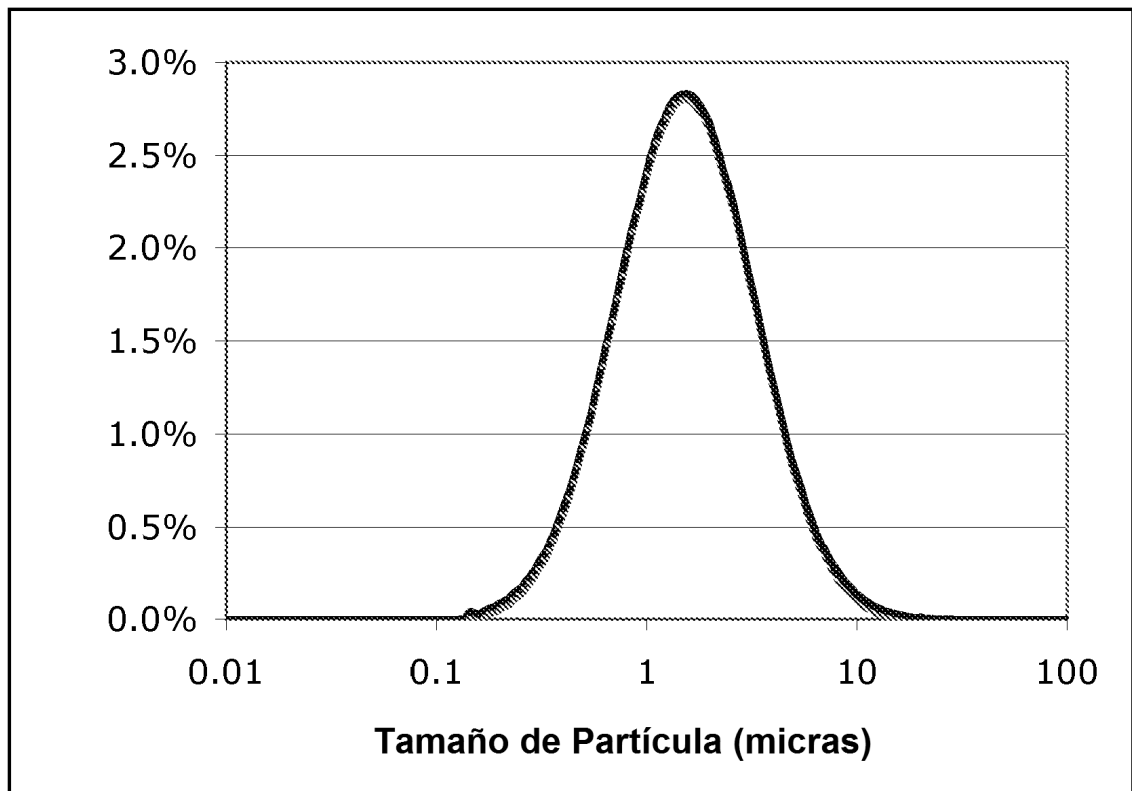


Figura 4

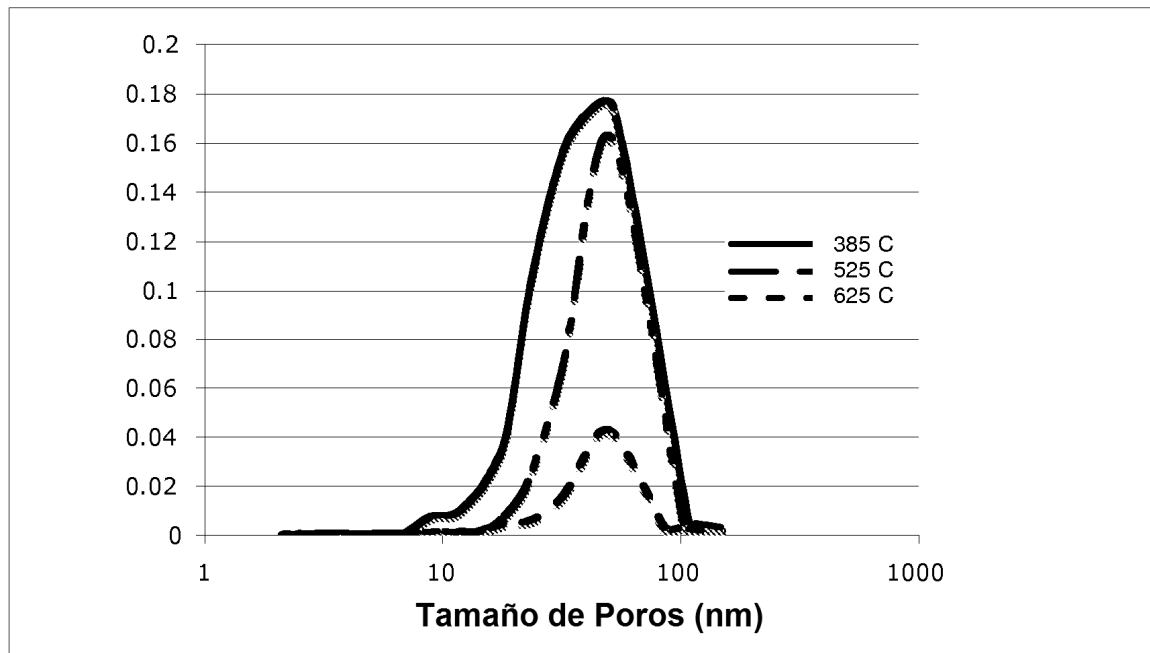


Figura 5

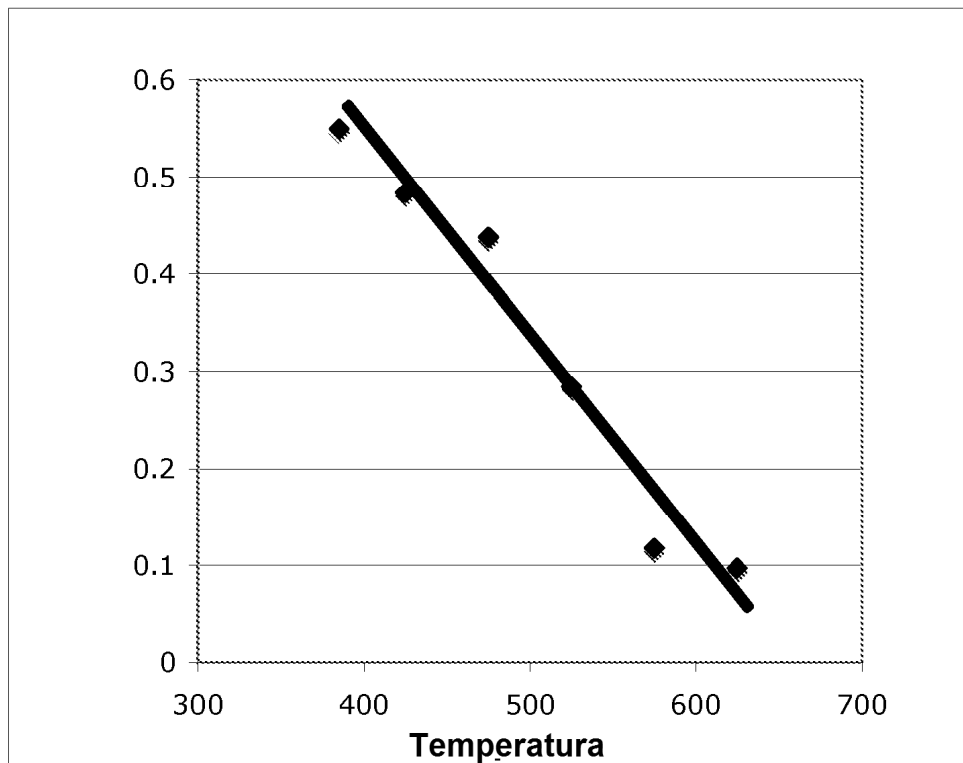


Figura 6

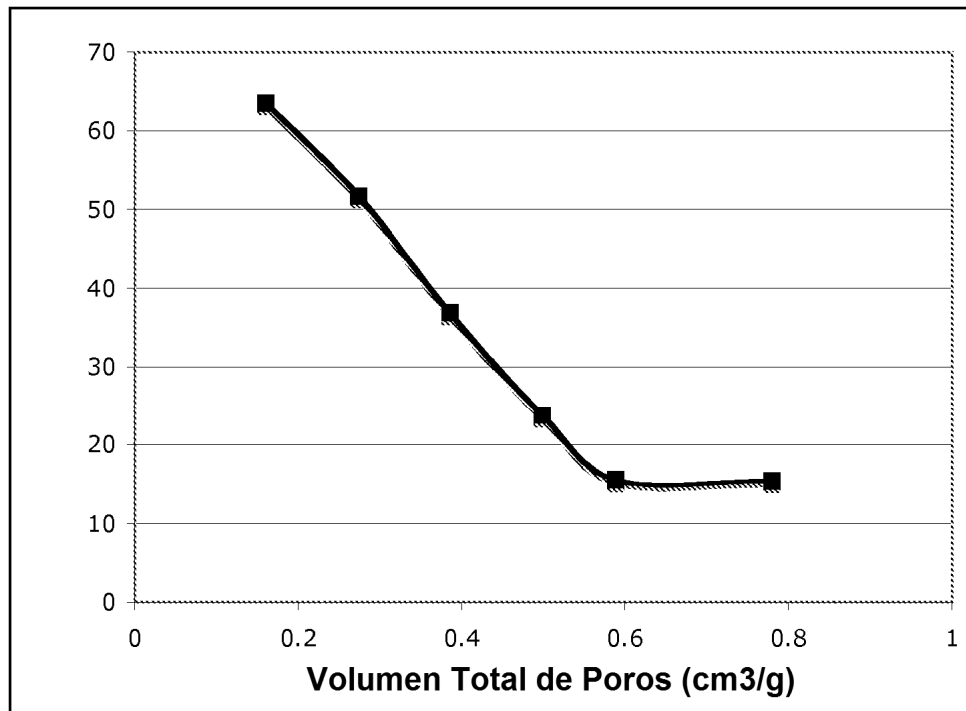


Figura 7

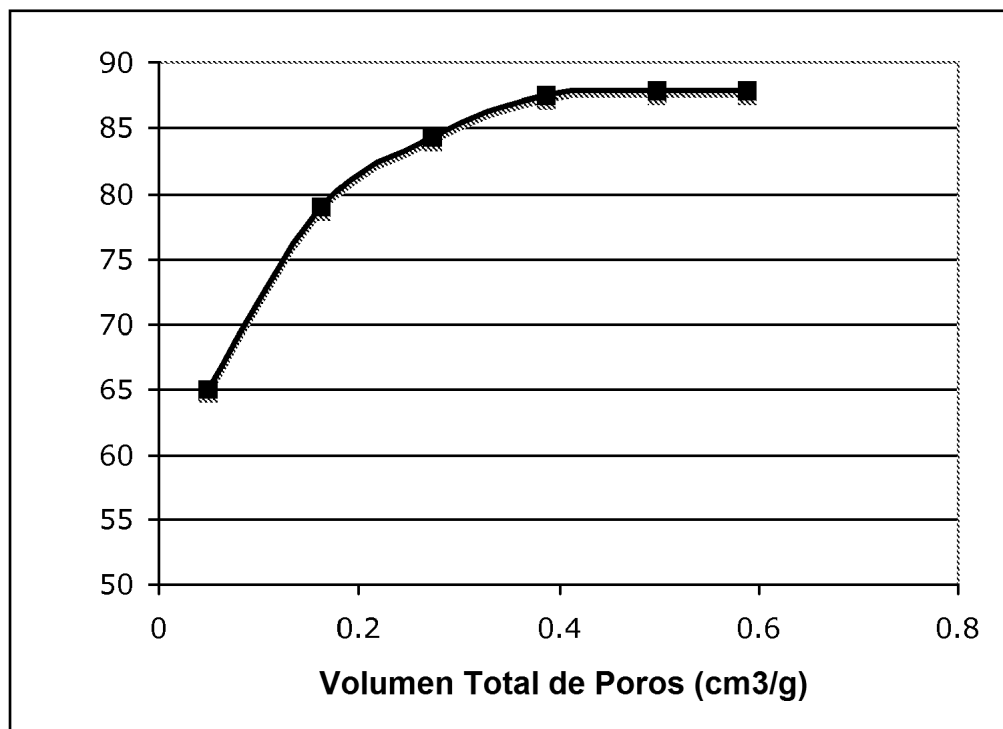


Figura 8

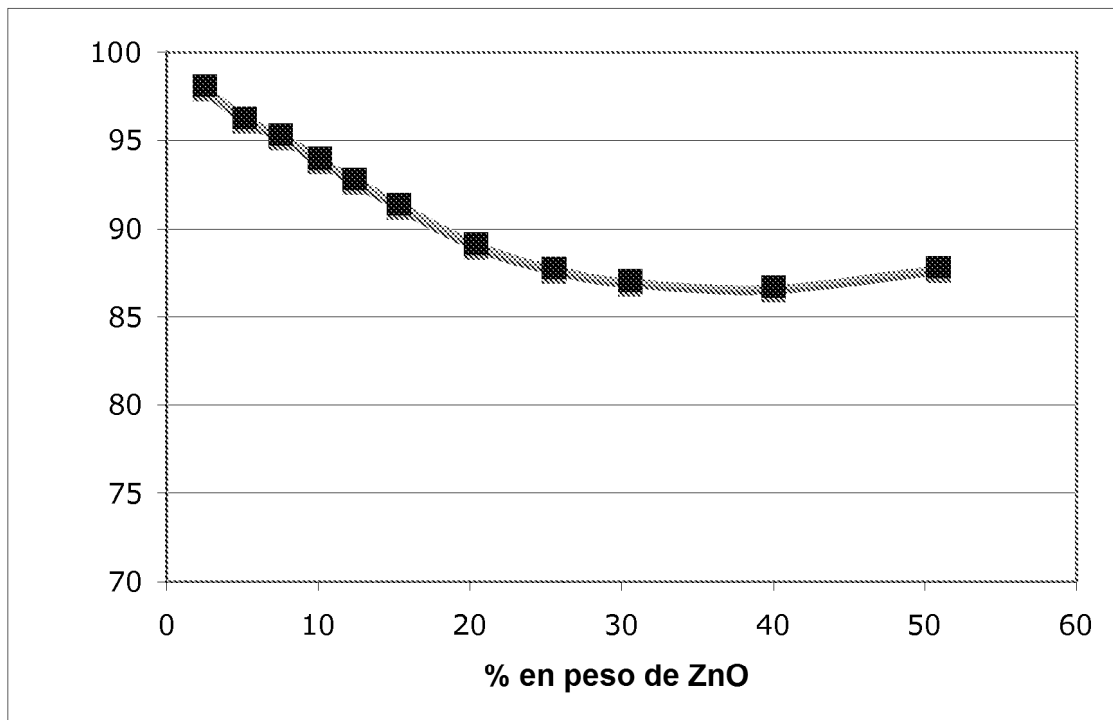


Figura 9

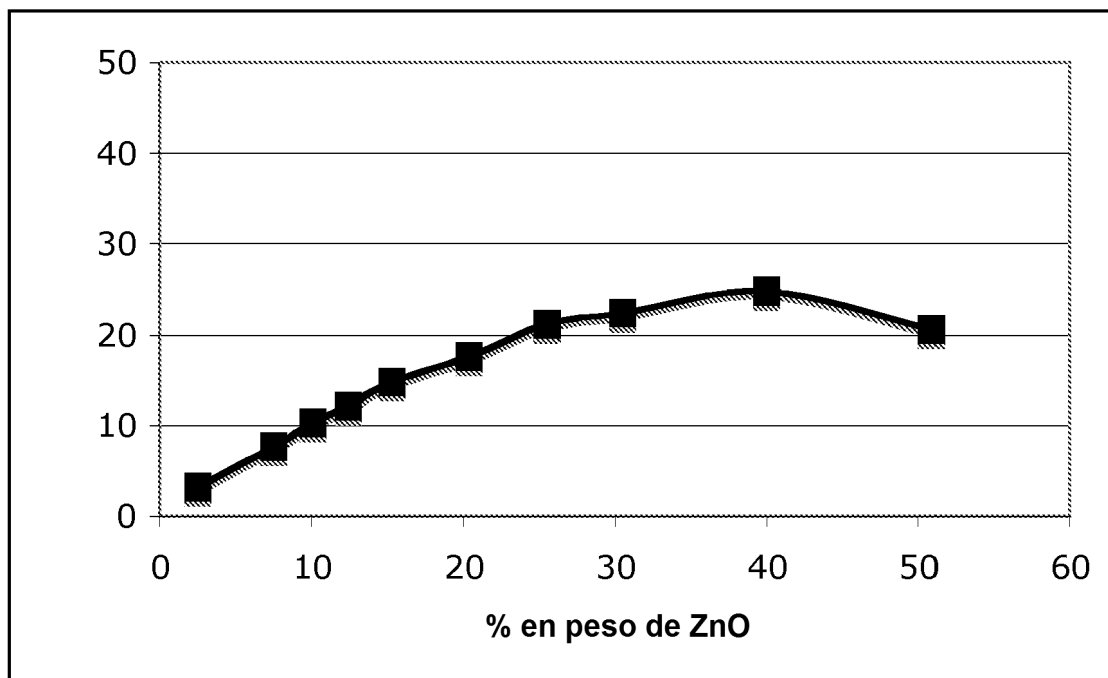


Figura 10