

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 922743 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **922743**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01J 13/00
A61K 7/42
A61K 7/48**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.06.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.06.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.12.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.06.1991 DE 4119719 06.11.1991 DE 4136512

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, 64271 Darmstadt, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Osterried, Karl, Dieburg, SAKSA, (DE)

2 • Hechler, Wolfgang, Germany, SAKSA, (DE)

3 • Brückner, Hans-Dieter, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Martin, Roland, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Valmiste

Preparat

Valmiste

Keksintö koskee neutraalin metallioksidisoolin valmistamiseen sopivaa valmistetta.

5 Neutraaleja titiaanidioksidisooleja ja menetelmiä niiden valmistamiseksi on kuvattu esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa O 261 560. Sen mukaan hapan titaanidioksidisooli neutraloidaan käsittelemällä anioninvaihtohartsilla. Tällöin neutraloidulla soolilla on ilmennyt aglomeroitumistaipumusta, jota voidaan vastustaa sekoittamalla soolia useita tunteja voimakkaasti. Toinen mahdollisuus aglomeroitumisen estämiseksi on se, että sooliin lisätään ennen anioninvaihtimella käsittelyä tai sen jälkeen vesiliukoista orgaanista yhdistettä, jolloin tähän tarkoitukseen ehdotetaan EP-patenttijulkaisussa O 261 560 erityisesti monomeerisiä tai polymeerisiä polyalkoholeja kuten esimerkiksi glyseriiniä, etyleeniglykolia tai polyvinyylialkoholia.

20 Tekniikassa käytetään usein neutraaleja metallioksidisooleja. Neutraaleja metallioksidisooleja voidaan esimerkiksi sekoittaa polymeerien kanssa tai käyttää tiettyjen katalysaattorien sideaineina. Neutraaleja titaanidioksidisooleja on ehdotettu niiden hyvän iholle sopivuuden ja niiden suuren UV-alueen absorption vuoksi kosmeettisiin käyttötarkoituksiin ja tässä erityisesti aurinkosuojakosmetiikkaan.

30 Tähän mennessä kuvatuille neutraaleille metallioksidisooleille ei ole kuitenkaan usein tunnusomaista kaikki vaatimukset täyttävä varastointikestävyys. Lisäksi tähänastisilla metallioksidisooleilla on usein suhteellisen matala pitoisuus, joka on tyypillisesti korkeintaan 10 - 25 paino-%; niinpä esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa O 261 560 saadaan korkeintaan 25-prosenttinen titaanidioksidisooli kuumentamalla laimeaa, neutraalia titaanidioksidisoolia. Moniin käyttötarkoituksiin kuten esimerkiksi

kosmeettisten tuotteiden valmistukseen haluttaisiin kuitenkin sitä konsentroidumpia sooleja.

Tämän keksinnön eräänä tehtävänä oli sellaisten neutraalien metallioksidisoolien valmistus, joilla ei ole ollenkaan tai on vain pienemmässä määrin tähänastisten metallioksidisoolien haittoja. Lisäksi tulisi saada käytettäväksi menetelmä, joka tekee käyttäjälle mahdolliseksi valmistaa itse yksinkertaisella tavalla metallioksidisoolia aina kulloinkin haluttuna pitoisuutena. Muita tämän keksinnön tehtäviä ilmenee alan asiantuntijalle seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta ja esimerkistä.

Nyt keksittiin, että nämä tehtävät voidaan ratkaista valmistamalla keksinnön mukaisia valmisteita sekä keksinnön mukaisia neutraaleja metallioksidisoolia.

Keksinnön kohteena on sen vuoksi neutraalin metallioksidisoolin valmistamiseen sopiva valmiste, joka sisältää 35 - 75 % yhtä tai useampaa metallioksidia tai metallioksidihydraattia ja 15 - 45 % yhtä tai useampaa hydroksikarboksyylihappoa stabilisaattorina.

Keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä tällaisen valmisteen valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että yhdellä tai useammalla hydroksikarboksyylihapolla stabiloitu metallioksidisooli, jonka pH-arvo on välillä 6 - 8, pakastekuivataan.

Keksinnön kohteena on lisäksi väkevöity metallioksidisooli, jota saadaan liuottamalla sellaista valmistetta veteen tai vesiliuokseen, sekä tämän metallioksidisoolin käyttö kosmeettisissa valmisteissa.

Keksinnön mukaiset valmisteet, jotka sopivat neutraalin metallioksidisoolin valmistamiseen, sisältävät 35 - 75 paino-%, erityisesti 40 - 70 paino-% ja aivan erityisesti 50 - 60 paino-% yhtä tai useampaa metallioksidia tai metallioksidihydraattia, jotka on edullisesti valittu joukosta, johon kuuluvat titaanioksidi, piioksidi, kromioksidi, tinaoksidi, antimonioksidi, sinkkioksidi, kobolttiok-

sidi, rautaoksidi, alumiinioksidi ja vastaavat oksidihydraatit. Aivan erityisen edullisia ovat valmisteet, jotka sisältävät titaanidioksidia, titaanioksidihydraattia, rautaoksidia ja/tai rautaoksidihydraattia.

5 Toisena keksinnön mukaisten valmisteiden aineosana on yksi tai useampia hydroksikarboksyylihappoja tai hydroksikarboksyylihappojohdoksia, jotka toimivat stabilisaattoreina; tällöin erityisen edullisia ovat sitruuna- ja/tai viinihappo ja näistä hapoista johdetut johdokset.
10 Näiden stabilisaattoreiden massaosuus on 15 - 45 paino-%, erityisesti 20 - 40 paino-% ja aivan erityisesti 25 - 30 paino-%.

Lisäksi keksinnönmukaiset valmisteet voivat sisältää muita aineosia kuten esimerkiksi valmisteiden valmistuksessa neutralointivaiheissa syntyviä suoloja kuten esimerkiksi NaCl, KCl, Na₂SO₄ jne., H₂O tai lisäksi myös muita aineosia.

Muiden aineosien massaosuus keksinnön mukaisissa valmisteissa ei ole edullisesti liian korkea ja erityisesti se ei ole yli 30 paino-%. Erityisen edullisia ovat valmisteet, joissa muiden aineosien massaosuus ei ole yli 20
20 paino-% ja erityisesti alle 15 paino-%.

Keksinnön mukaisten valmisteiden valmistamiseksi lähdetään liikkeelle metallioksidisoolista, joka valmistetaan sinänsä tunnetulla menetelmällä. Esimerkiksi epäorgaanisen metallisuolan vesiliuos vidaan muuttaa sooliti-
25 laan esimerkiksi hydrolyysillä, joka voidaan saada aikaan vaikka kuumentamalla, peptisoimalla ja/tai lisäämällä emästä tai myös muilla menetelmillä. Esimerkeissä 1 ja 2 on
30 esitetty edullisia menetelmiä titaanidioksidisoolin ja rautaoksidisoolin valmistamiseksi; samalla tavalla voidaan valmistaa myös piioksidi-, kromioksidi-, tinaoksidi-, antimonioksidi-, sinkkioksidi-, kobolttioksidi-, alumiiniok-
35 2 esitetyt menetelmät on kuitenkin tarkoitettu vain esi-

merkeiksi ja niiden ei tule millään tavoin rajoittaa keksintöä.

5 Keksinnön mukaisesti käytettävien metallioksidisoolien sisältämät soolihiukkaset ovat tyypillisesti keskimääräiseltä kooltaan 5 - 200 nm ja erityisesti 5 - 100 nm. Sooli voidaan puhdistustarkoituksessa pestä esimerkiksi suodatuslaitteistossa tislattulla vedellä tai sopivilla suolaliuoksilla, jotka eivät johda soolin koaguloitumiseen, kuten on ehdotettu JP 63-48 358:ssa.

10 Tavallisesti happamaan metallioksidisooliin lisätään sen jälkeen yhtä hydroksikarboksyylihappoa tai useamman hydroksikarboksyylihapon seosta ja/tai hydroksikarboksyylihapojohdoksia, jolloin lisättyjen hydroksikarboksyylihapojen ja/tai hydroksikarboksyylihapojohdosten mas-
15 sasuhde on tyypillisesti 0,2 - 1 ja edullisesti 0,25 - 0,75 ja erityisesti 0,4 - 0,6. Sopivia hydroksikarboksyylihapojohdoksia ovat esimerkiksi hydroksikarboksyylihappojen happoamidit tai suolat. Edullisia ovat viinihappo, sitruunahappo ja/tai niiden johdokset.

20 Sen jälkeen metallioksidisoolin ja yhden tai useamman hydroksikarboksyylihapon tai niiden johdosten seos neutraloidaan, jolloin tässä tarkoitetaan neutraalilla pH-alueella 5,5 - 8,5 ja erityisesti 6 - 8. Sitä varten
25 tavallisesti happamaan metallioksidisoolin ja yhden tai useamman hydroksikarboksyylihapon seokseen lisätään edullisesti emästä kuten esimerkiksi NaOH:a tai KOH:a. Kuitenkin on myös mahdollista, että pH-arvon muuttamiseen tarkoitettua seoksesta poistetaan metallioksidisoolin valmistukseen käytetyn epäorgaanisen tai orgaanisen metalli-
30 suolan anioni esimerkiksi anioninvaihtimen avulla.

On myös mahdollista, että molempien tähän asti kuvattujen reaktiovaiheiden - yhden tai useamman hydroksikarboksyylihapon tai niiden johdosten lisäys ja neutralointi - järjestys vaihdetaan. Jos neutralointi suoritetaan ensin, havaitaan kuitenkin useimmissa tapauksissa
35

metallioksidisoolin koaguloituminen, mikä vaikeuttaa seuraavaa reaktiota yhden tai useamman karboksyylihapon ja/tai karboksyylihapon johdoksen kanssa, niin että edellä esitetty reaktiovaiheiden järjestys on edullinen.

5 Tällä tavalla saatua neutraalia ja hyvin pysyvää metallioksidisoolia käytetään keksinnön mukaisten valmisteiden valmistukseen, jolloin voidaan käyttää erilaisia menetelmiä.

10 Eräässä edullisessa menetelmässä neutraali metallioksidisooli pakastekuivataan. Tavallisesti työskennellään käyttäen painetta $1 - 10^{-3}$ mbar ja kuivausajat ovat tavallisesti 2 - 30 tuntia.

Toisessa, samoin edullisessa menetelmässä neutraali metallioksidisooli haihdutetaan kiertohaihduttimen avulla.
15 Tavallisesti työskennellään käyttäen painetta 5 - 100 mbar ja erityisesti 10 - 25 mbar ja lämpötila on tavallisesti 35 - 85 °C ja erityisesti 45 - 60 °C; näiden edullisten prosessiolosuhteiden vaihtelut ovat mahdollisia. Edullisesti haihdutetaan niin kauan, että ei enää tapahdu näkyvää tiivistymistä jäähdyttimeen.
20

Toisessa, samoin edullisessa menetelmässä neutraali metallioksidisooli sumutekuivataan. Voidaan käyttää kaupallisia sumutuskuivauslaitteistoja; sisäänmenolämpötila on tavallisesti 200 - 500 °C ja erityisesti 200 - 350 °C
25 ja ulostulolämpötila on tyypillisesti 50 - 300 °C ja erityisesti 80 - 220 °C.

Sumutusaine on tyypillisesti 3 - 10 bar. Mainitut prosessiolosuhteet on tarkoitettu esimerkeiksi ja niiden tarkoituksena on selventää keksintöä sitä rajoittamatta.

30 Keksinnön mukaiset valmisteet ovat käytettäessä ilma- ja vesihöyrytiivistä pakkausta erinomaisesti varastointia kestäviä; valoaktiivisten valmisteiden kuten esimerkiksi TiO_2 -pitoisten valmisteiden yhteydessä suositellaan lisäksi valosuojapakkausten käyttöä.

Käyttäjä voi saada yksinkertaisesti sekoittamalla keksinnön mukaisia valmisteita veden tai jonkin vesiliuoksen kanssa taas metallioksidisooleja, jolloin hän voi vaihdella niiden pitoisuutta laajalla alueella helposti
 5 lisätyn veden määrän avulla. Laimeiden metallioksidisoolien lisäksi voidaan saada myös hyvin väkeviä metallioksidisooleja, joiden pitoisuus on yli 30 tai jopa yli 40 paino-%.

Keksinnön mukaisten valmisteiden täydellinen ja
 10 yksinkertainen liukenevuus veteen tai vesiliuoksiin on yllättävää, koska esimerkiksi happamia titaanidioksidisooleja tai sitruuna- tai viinihapon kanssa sekoitettuja happamia titaanidioksidisooleja pakastekuivaamalla saadut valmisteet eivät ole tai ovat vain osittain vesiliukoisia.
 15 Keksinnön mukaisilla valmisteilla on pienempi kuljetusmassa kuin metallioksidisooleilla ja ne ovat yksinkertaisesti käsiteltävissä. Valmisteita veteen tai vesipitoisiin liuoksiin liuottamalla saadut metallioksidisoolit ovat erinomaisesti varastointia kestäviä; esimerkiksi viinihapolla ja/tai sitruunahapolla stabiloiduilla neutraaleilla sooleilla käyttöajat ovat paljon yli yhden vuoden. Valmistetta pakastekuivaaminen ja sen jälkeinen liuottaminen veteen tai vesiliuokseen eivät muuta metallioksidisoolien ominaisuuksia; eräällä titaanioksidisoolilla esimerkiksi UV-eks-
 20 tinktion arvo pysyy muuttumattomana.
 25

Keksinnön mukaisia valmisteita liuottamalla saatuja metallioksidisooleja voidaan käyttää monipuolisiin tekni-
 siin ja kosmeettisiin käyttötarkoituksiin. Erityisen edullista on käyttää keksinnön mukaisia, TiO_2 -pitoisia valmis-
 30 teita liuottamalla valmistettuja titaanidioksidisooleja kosmetiikassa. Keksinnön mukaisia valmisteita voidaan yhdistää kosmeettisiin valmisteisiin tai myös ei-kosmeettisiin koostumuksiin tai valmistemuotoihin usein edullisesti myös suoraan, ilman että niitä olisi tarpeen muuttaa etukäteen sooliksi. Erityisen edullisia kosmeettisiin käyttö-
 35

tarkoituksiin ovat TiO_2 -pitoisten valmisteiden lisäksi vielä rautaoksidipitoiset valmisteet, koska rautaoksidilla on titaanidioksidiin verrattuna noin 1,5 kertaa suurempi UV-ekstinktio.

5 Keksinnön mukaisista valmisteista saatavat metallioksidisoolit täyttävät erityisesti teknisten ja kosmeettisten käyttötarkoitusten yhteydessä monipuoliset vaatimukset hyvin paljon suuremmassa määrin kuin tähänastiset metallioksidisoolit. Keksinnön mukaiset valmisteet sekä
10 niistä saatavat metallioksidisoolit saavat siten huomattavan taloudellisen merkityksen.

Seuraavan esimerkin tarkoituksena on selventää keksintöä sitä rajoittamatta.

Edellä olevassa ja seuraavassa prosenttiluvut tarkoittavat painoprosentteja ja lämpötilat on esitetty käyttäen yksikköä °C.
15

Esimerkki 1

a) Titaanidioksidisoolin valmistus

Deionisoidun veden (1 l) pH säädetään lämpötilassa
20 5 °C arvoon 1,5 lisäämällä 10-prosenttista HCl :a. Sen jälkeen lisätään lämpötilassa 3 - 7 °C 250 ml TiCl_4 :n vesiliuosta (400 g TiCl_4 /l) samalla voimakkaasti sekoittaen käyttämällä annostelunopeutta noin 2 ml/min. Annostelemalla samanaikaisesti ioninvaihdinta (ioninvaihdin II, E. Merck-
25 in kaupallinen tuote, Darmstadt, tyyppinumero 4766, hydroksyylihuoto) pH pidetään arvossa noin 1,5. Sen jälkeen suoritetaan suodatus nylonsuodattimella (silmukkakoko noin 80 μm) ioninvaihtimen erottamiseksi. Suodos voidaan sen jälkeen mahdollisesti vielä hienosuodattaa. Saadaan noin
30 3 - 3,5-prosenttinen titaanidioksidisooli. Haihduttamalla kiertohaihduttimessa (noin 30 °C, paine < 20 mbar) voidaan saada titaanidioksidisoolia, joiden pitoisuus on 10 - 15 paino-%.

**b) Keksinnön mukaisen TiO_2 -pitoisen valmiste-
mismistaminen**

200 g 12,6-painoprosenttista titaanidioksidisoolia, jota saadaan kohdassa a) kuvatus menetelmän mukaisesti, sekoitetaan pH-arvon ollessa 1,5 liuoksen kanssa, joka
5 sisältää 12,6 g sitruunahappoa 13 ml:ssa vettä.

Tällöin syntyy valkoista puuroa, jonka pH säädetään arvoon 6,7 32-prosenttisella NaOH-liuoksella jäähdyttämäl-
lä samalla jää-vesi-hauteessa; lisäämällä NaOH:a valkoinen
10 puuro tulee nestemäiseksi ja saadaan läpinäkyvä sooli, jota pakastekuivataan paineessa 0,1 mbar 20 tunnin ajan.

Esimerkki 2

a) Rautaoksidisoolin valmistus

570 ml:aan deionisoitua vettä liuotetaan 101,6 g
15 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja liuokseen lisätään lämpötilassa 3 - 7 °C sa-
malla voimakkaasti sekoittaen 3 tunnin aikana 1,4 litraa
ioninvaihdinta (ioninvaihdin II, E. Merckin kaupallinen
tuote, Darmstadt, tyyppinumero 4766, hydroksyylihuoto);
ioninvaihtimen lisäyksen jälkeen pH-arvo on 3,1.

20 Sen jälkeen ioninvaihtimen erottamiseksi suorite-
taan suodatus nylonsuodattimella (silmukkakoko noin
80 μm). Saadaan kirkas, tummanruskea rautaoksidisooli,
jossa Fe_2O_3 :n massaosuus on noin 2,5 - 4,5 paino-%;
Cl-ionipitoisuus on 0,20 paino-%. Haihduttamalla kierto-
25 haihduttimessa (olosuhteet kuten esimerkissä 1) voidaan
saada myös suuremman pitoisuuden omaavia rautaoksidis-
sooleja.

**b) Keksinnön mukaisen Fe_2O_3 -pitoisen valmiste-
mismistaminen**

30 2,0 grammaan 1,3-prosenttista rautaoksidisoolia,
jota saadaan kohdassa a) kuvatus menetelmän mukaisesti,
lisätään pH-arvon ollessa 3 1,30 g viinihappoa samalla
sekoittaen. Tällöin pH laskee arvoon noin 2 ja sooli tulee
sameaksi ja sen viskositeetti kasvaa; sen jälkeen pH sää-
35 detään arvoon 6,7 lisäämällä pisaroittain 32-prosenttista

NaOH:n vesiliuosta ja saadaan kirkas sooli, joka pakaste-
kuivataan paineessa 0,1 mbar. Siten valmistettu valmiste
on ruskeaa jauhetta.

- 5 Samalla tavalla toteutetussa esimerkissä viinihappo
korvataan sitruunahapolla.

Esimerkki 3

- 10 Valmistetaan 10-prosenttinen, neutraali (pH = 6,7)
ja sitruunahapolla stabiloitu TiO_2 -sooli esimerkissä la)
ja b) kuvatun menetelmän mukaisesti. Sen jälkeen sooli
haihdutetaan kiertohaihduttimessa paineessa 10 - 25 mbar
ja lämpötilassa 45 - 60 °C, kunnes jäähdyttimessä ei enää
tapahdu näkyvää kondensoitumista. Saadaan valkoista jau-
hetta, jonka jäännösvesipitoisuus on noin 10 - 20 paino-%.

Esimerkki 4

- 15 Valmistetaan 9,3-prosenttinen, neutraali (pH = 7)
ja sitruunahapolla (4,65-painoprosenttinen) stabiloitu
 TiO_2 -sooli esimerkissä la) ja b) kuvatun menetelmän mukai-
sesti.

- 20 Sen jälkeen sooli sumutekuivataan sumutuskuivaus-
laitteistossa (siirrettävä Minor-laitteisto, Niro Atomi-
zer) seuraavissa keskimääräisissä olosuhteissa:

	Sisäänmeno- lämpötila t_E (°C)	Ulostulo- lämpötila t_A (°C)	Sumutus- paine (bar)	Saadun valmiste- en ominaisuuksia
5	245	105	4,4	hieno, valkoinen jauhe vesipitoisuus 6,1 % liukenee hyvin veteen
10	220	100	4,4	hieno, valkoinen jauhe vesipitoisuus 5,7 % liukenee hyvin veteen
15	230	110	4,4	hieno, valkoinen jauhe vesipitoisuus 4,1 % liukenee tyydyttävän hyvin veteen

Esimerkki 5

Aurinkosuojavoiteen (öljy vedessä) valmistamiseksi
20 faasi A kuumennetaan lämpötilaan 75 °C ja faasi B lämpötilaan 80 °C

	A	%
25	Glyseryylistearaatti (ja) PEG-100 -stearaatti	10,00
	Mineraaliöljy	25,00
	Setyylialkoholi	2,00
	Lanoliini	2,00
	Propyyliparabeeni	0,05
	B	%
30	Titaanidioksidivalmiste	ad 5,00 TiO ₂
	Glyseriini	2,00
	Sorbitoli	3,00
	Metyyliparabeeni	0,15
35	Vesi, deionisoitu	ad 100,00

Sen jälkeen faasi B sekoitetaan hitaasti faasiin A. Homogenoidaan ja annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan samalla sekoittaen. Voide voidaan sen jälkeen mahdollisesti hajustaa lämpötilassa 45 °C.

5

Esimerkki 6

Aurinkosuojavoiteen (vesi öljyssä) valmistamiseksi faasi A kuumennetaan lämpötilaan 75 °C ja faasi B lämpötilaan 80 °C

10	A		<u>%</u>
	PEG-1 -glyseryylioleostearaatti (ja) para-		
	fiinivaha		6,00
	Mineraaliöljy subliquidum		14,50
	Mehiläisvaha		3,00
15	Kapryyli-/kapriinitriglyseridi		11,00
	Dimetikoni		2,00
	Tokoferoliasetaatti		0,50
	Propyyliparabeeni		0,05
20	B		<u>%</u>
	Titaanidioksidivalmiste	ad	5,00 TiO ₂
	Glyseriini		2,00
	Metyyliparabeeni		0,15
	Vesi, deionisoitu		10,30

25

Sen jälkeen faasi B sekoitetaan hitaasti faasiin A. Homogenoidaan ja annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan samalla sekoittaen. Voide voidaan sen jälkeen mahdollisesti hajustaa lämpötilassa 45 °C.

30

Aurinkosuojavoiteen viskositeetti on 38 000 mPas (Brookfield RVT, Sp. C, 10 kierrosta minuutissa) lämpötilassa 24 °C.

Patenttivaatimukset:

5 1. Neutraalin metallioksidisoolin valmistukseen sopiva valmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 35 - 75 painoprosenttia yhtä tai useampaa metallioksidisoolia tai metallioksidihydraattia ja 15 - 45 painoprosenttia yhtä tai useampaa hydroksikarboksyylihappoa ja/tai hydroksikarboksyylihappojohdosta stabilisaattorina.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää titaanidioksidia ja/tai titaanidioksidihydraattia ja/tai rautaoksidia ja/tai rautaoksidihydraattia.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää viinihappoa ja/tai sitruunahappoa stabilisaattorina.

20 4. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaisen valmisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yhdellä tai useammalla hydroksikarboksyylihapolla stabiloitu metallioksidisooli, jonka pH-arvo on 6 - 8, pakastekuivataan, kiertoahdutetaan tai sumutekuivataan.

25 5. Väkevöity metallioksidisooli, t u n n e t t u siitä, että sitä saadaan liuottamalla jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaista valmistetta veteen tai vesiliuokseen.

6. Menetelmä väkevöidyn metallioksidisoolin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaista valmistetta liuotetaan veteen tai mahdollisesti vesiliuokseen.

30 7. Kosmeettisia valmisteita, t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät patenttivaatimuksen 5 mukaista metallioksidisoolia.