

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 437**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/36</b>	(2006.01) <b>A61Q 17/04</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/00</b>	(2006.01) <b>A61K 8/02</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/06</b>	(2006.01) <b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>C09C 3/08</b>	(2006.01)	
<b>C09C 3/12</b>	(2006.01)	
<b>C09C 1/04</b>	(2006.01)	
<b>C09C 1/24</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/29</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/25</b>	(2006.01)	
<b>A61K 8/36</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2013 PCT/GB2013/051937**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023932**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 13742688 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2022 EP 2880102**

54 Título: **Partículas de óxido metálico en forma de partículas que comprenden un núcleo de óxido metálico y una capa de revestimiento que comprende un material inorgánico, un agente de acoplamiento de silano y/o un agente hidrofobizante**

30 Prioridad:

**06.08.2012 GB 201213962**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.12.2022**

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)  
Cowick Hall Snaith  
Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**SAYER, ROBERT MICHAEL;  
TOOLEY, IAN ROBERT y  
STANILAND, PAUL MARTIN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 930 437 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**

Partículas de óxido metálico en forma de partículas que comprenden un núcleo de óxido metálico y una capa de revestimiento que comprende un material inorgánico, un agente de acoplamiento de silano y/o un agente hidrofobizante

**5 Campo de invención**

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

**Antecedentes**

10 Los óxidos metálicos tales como el dióxido de titanio, el óxido de zinc y el óxido de hierro se han empleado como atenuadores de la luz ultravioleta en protectores solares. Debido a la mayor conciencia de la relación entre la luz ultravioleta y el cáncer de piel, ha habido un requerimiento de protección contra la luz ultravioleta en productos cosméticos y de cuidado de la piel de uso diario. Existe un requerimiento de un óxido metálico en una forma que, cuando se incorpore a los productos de protección solar, muestre propiedades de absorción UV efectivas y sea transparente durante el uso.

15 Además, los óxidos metálicos pueden ser fotoactivos, lo que puede provocar interacciones no deseadas con otros ingredientes en los productos de protección solar de uso final. Los óxidos metálicos normalmente necesitan ser revestidos, por ejemplo, con revestimientos inorgánicos y/u orgánicos, con el fin de tener una fotoactividad aceptable. Desafortunadamente, los revestimientos que brindan una fotoactividad aceptable pueden tener una mala adhesión al óxido metálico subyacente y ser susceptibles de ser eliminados fácilmente, por ejemplo, durante la producción, de las  
20 partículas de óxido metálico. También existe el requerimiento de que los óxidos metálicos tengan una mejor sensación en la piel cuando se incorporan a los productos cosméticos y de protección solar de uso final. El documento EP1571180 describe polímeros que contienen dióxido de titanio y películas reducida fractura en estado fundido, el documento WO2008/023073 describe partículas ultrafinas que tienen superficies inorgánicamente modificadas, el documento WO2011/077084 describe dióxido de titanio en partículas, el documento WO2007/144577 describe una  
25 composición absorbente de UV y el documento WO2007/072008 describe un óxido metálico en forma de partículas.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un óxido metálico revestido con una integridad de revestimiento mejorada, es decir, el revestimiento permanece adherido al óxido metálico, que es transparente, muestra propiedades de absorción UV eficaces, fotoactividad reducida y/o sensación en la piel mejorada.

**Compendio de la invención**

30 Ahora se ha descubierto sorprendentemente un óxido metálico mejorado, que supera o reduce significativamente al menos uno de los problemas antes mencionados.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un óxido metálico en forma de partículas como se define en las reivindicaciones.

La presente invención también proporciona una dispersión como se define en las reivindicaciones.

35 La presente invención proporciona además un método de fabricación de partículas de óxido metálico como se define en las reivindicaciones.

La presente invención proporciona además una composición de protección solar como se define en las reivindicaciones.

40 La presente invención proporciona además el uso de un óxido metálico en forma de partículas como se define en las reivindicaciones.

El óxido metálico de las partículas básicas o de núcleo comprende preferiblemente un óxido de titanio, zinc o hierro, y más preferiblemente dióxido de titanio u óxido de zinc, y particularmente dióxido de titanio.

45 Las partículas de núcleo de óxido metálico se pueden preparar mediante procedimientos convencionales conocidos en la técnica. Las partículas de núcleo de dióxido de titanio preferidas pueden prepararse, por ejemplo, por el proceso de cloruro o sulfato, o por hidrólisis de un compuesto de titanio apropiado tal como oxidicloruro de titanio o un titanato orgánico o inorgánico, o por oxidación de un compuesto de titanio oxidable, por ejemplo, en estado de vapor. Las partículas de núcleo de dióxido de titanio se preparan preferiblemente por hidrólisis de un compuesto de titanio, particularmente de óxido de titanio.

50 Las partículas de núcleo de dióxido de titanio preferidas comprenden la forma cristalina anatasa y/o de rutilo. El dióxido de titanio en las partículas comprende adecuadamente una porción mayoritaria de rutilo, preferentemente superior al 70%, más preferentemente superior al 80%, particularmente superior al 90% y especialmente superior al 95% en peso de rutilo.

Las partículas de núcleo de óxido metálico pueden contener un óxido metálico único sustancialmente puro, por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de zinc, o pueden contener otros óxidos metálicos como sílice, alúmina y/o zirconia. Estos otros óxidos metálicos pueden incorporarse a las partículas, por ejemplo, mediante cooxidación o coprecipitación, por ejemplo, de compuestos de titanio con otros compuestos metálicos. Si están presentes metales cooxidados o coprecipitados, preferiblemente están presentes como óxido metálico en el intervalo de 0,05% a 20%, más preferiblemente de 0,2% a 5%, y especialmente de 0,5% a 1,5% en peso basado en el peso total de las partículas de núcleo de óxido metálico.

Las partículas de núcleo de óxido metálico pueden doparse con un metal dopante seleccionado del grupo que consiste en aluminio, cromo, cobalto, cobre, galio, hierro, plomo, manganeso, níquel, plata, estaño, vanadio, zinc, zirconio y combinaciones de los mismos. El dopante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cromo, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel, plata y vanadio, más preferiblemente de cromo, manganeso y vanadio, y particularmente manganeso, y especialmente en el estado 3+.

El dopado se puede llevar a cabo por métodos normales conocidos en la técnica. El dopado se consigue preferiblemente mediante la coprecipitación del óxido metálico y un complejo dopante soluble tal como cloruro de manganeso o acetato de manganeso. De forma alternativa, el dopado se puede llevar a cabo mediante una técnica de horneado calentando, por ejemplo, un complejo metálico en presencia de un complejo dopante, por ejemplo, nitrato de manganeso, a una temperatura superior a 500 °C y normalmente hasta 1000 °C. Los dopantes también se pueden añadir oxidando una mezcla que contiene un complejo metálico y un complejo dopante, por ejemplo, acetato de manganeso, tal como pulverizando la mezcla a través de un atomizador de pulverización en una cámara de oxidación.

Cuando está presente el dopante, las partículas de núcleo de óxido metálico comprenden preferiblemente en el intervalo de 0,01% a 3%, más preferiblemente de 0,05% a 2%, particularmente de 0,1% a 1%, y especialmente de 0,5% a 0,7% en peso de metal dopante, preferiblemente manganeso, basado en el peso total de partículas de núcleo de óxido metálico.

El material inorgánico de la capa de revestimiento es químicamente diferente al óxido metálico, preferiblemente dióxido de titanio, de las partículas de núcleo. El material inorgánico puede comprender óxidos de otros elementos tales como óxidos de aluminio, zirconio, cerio, zinc (cuando las partículas de núcleo no son óxido de zinc) y/o silicio, preferiblemente de silicio y/o aluminio, y particularmente de silicio.

El material inorgánico se une adecuadamente a la superficie de las partículas de núcleo de óxido metálico, preferiblemente mediante enlaces covalentes. Por tanto, el material inorgánico está preferiblemente en forma de una capa de revestimiento interior que está directamente en contacto con la superficie exterior de las partículas de núcleo. El material inorgánico puede rodear o encapsular completamente la superficie de la partícula de núcleo, pero preferiblemente no forma un revestimiento completo y las áreas de la superficie de las partículas de núcleo de óxido metálico no están revestidas por el material inorgánico y todavía están expuestas.

El material inorgánico está convenientemente presente en la capa de revestimiento en el intervalo de 0,5% a 35%, preferiblemente de 2% a 25%, más preferiblemente de 4% a 20%, particularmente de 6% a 15%, y especialmente de 7% a 11% en peso basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico.

En una forma de realización, el material inorgánico comprende, consiste esencialmente en sílice. La cantidad de sílice en la capa de revestimiento está adecuadamente en el intervalo de 2% a 25%, preferiblemente de 4% a 20%, más preferiblemente de 6% a 15%, particularmente de 8% a 12% y especialmente de 9% a 11% en peso basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico. La sílice se puede aplicar utilizando técnicas conocidas en la técnica. Un proceso típico comprende formar una dispersión acuosa de partículas de óxido metálico en presencia de una sal soluble de sílice. Esta dispersión es preferiblemente alcalina, más preferiblemente con un pH superior a 8, y particularmente en el intervalo de 9 a 12. La precipitación de la sílice se logra ajustando el pH de la dispersión mediante la adición de ácido o álcali, según corresponda. La sílice es preferiblemente amorfa, y más preferiblemente está en una forma altamente hidratada, es decir, contiene una alta proporción de grupos hidroxilo. Preferiblemente, la sílice no está en forma de sílice densa.

En otra forma de realización, el material inorgánico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio (en lo sucesivo, ambos denominados alúmina). La cantidad de alúmina en la capa de revestimiento está preferiblemente en el intervalo de 1% a 20%, más preferiblemente de 3% a 14%, particularmente de 6% a 11% y especialmente de 7% a 9% en peso basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico.

La alúmina puede formarse en la capa de revestimiento añadiendo sulfato de aluminio y/o un aluminato metálico, preferentemente soluble en agua, a la dispersión de partículas de núcleo de óxido metálico. El aluminato de sodio es un aluminato metálico particularmente preferido. La precipitación de alúmina sobre la superficie de las partículas de núcleo de óxido metálico también puede lograrse mediante un control adecuado del pH.

El material inorgánico puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en una mezcla de sílice y alúmina. La cantidad de sílice en la capa de revestimiento que contiene sílice/alúmina está adecuadamente en el intervalo de 5% a 25%, preferiblemente de 7% a 20%, más preferiblemente de 8% a 15%, particularmente de 9% a 12% y

especialmente de 10% a 11% en peso basado en el peso de partículas de núcleo de óxido metálico. La cantidad de alúmina en la capa de revestimiento que contiene sílice/alúmina está preferiblemente en el intervalo de 1% a 20%, más preferiblemente de 3% a 14%, particularmente de 6% a 11%, y especialmente de 7% a 9% en peso basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico.

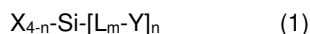
- 5 En una forma de realización, el material inorgánico comprende fosfato. La cantidad preferida de fosfato en la capa de revestimiento está en el intervalo de 0,1% a 12%, más preferiblemente de 0,5% a 6%, particularmente de 1% a 3% y especialmente de 1,5% a 2,5% en peso de fósforo, basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico. La capa de revestimiento que contiene fosfato puede formarse añadiendo un fosfato o una sal de ácido fosfórico, preferiblemente soluble en agua, a una dispersión, normalmente acuosa, a partículas de núcleo de óxido metálico.
- 10 Fosfatos solubles en agua adecuados incluyen fosfatos de metal, preferiblemente de metal alcalino o de amonio tales como fosfato mono-, di- o trisódico, fosfato mono-, di- o tripotásico o, de forma alternativa, un fosfato polimérico, tal como un fosfato polimérico de metal alcalino, por ejemplo, polifosfato de trisodio o hexametafosfato de sodio. Se prefieren los fosfatos poliméricos, particularmente el hexametafosfato de sodio. El fosfato se precipita preferentemente con un catión adecuado, preferentemente un metal, sobre la superficie de las partículas de núcleo de óxido metálico.
- 15 Los cationes metálicos adecuados incluyen aluminio, zirconio y cerio, y preferiblemente aluminio. La precipitación del fosfato, preferentemente del fosfato metálico y particularmente del fosfato de aluminio, se puede conseguir ajustando el pH de la dispersión mediante la adición de ácido o álcali, según convenga.

La cantidad del metal preferido, particularmente aluminio, en la capa de revestimiento de fosfato está preferiblemente en el intervalo de 0,2% a 20%, más preferiblemente de 1,5% a 10%, particularmente de 3% a 7% y especialmente de 4% a 5% en peso basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico.

El compuesto metálico preferido, más preferiblemente soluble en agua, particularmente en forma de una sal tal como un sulfato u óxido, preferiblemente sulfato, se puede añadir junto con el fosfato a la dispersión de partículas de núcleo de óxido metálico. La capa de revestimiento de fosfato se puede formar añadiendo hexametafosfato de sodio y sulfato de aluminio a una suspensión o dispersión acuosa de partículas de núcleo de óxido metálico, y se puede ajustar el pH para lograr la precipitación del fosfato de aluminio. La capa de revestimiento de fosfato puede comprender adicionalmente alúmina, como se describe en este documento.

El agente de acoplamiento de silano comprende al menos un grupo hidrolizable, al menos un grupo funcional y uno o más grupos enlazantes opcionales. El agente de acoplamiento de silano comprende preferentemente 2 o 3, más preferentemente 3, grupos hidrolizables; 1 o 2, más preferiblemente 1 grupo funcional; y 1 o 2, más preferiblemente 1 grupo enlazante.

El agente de acoplamiento de silano es adecuadamente un organosilano, y preferiblemente es de fórmula general (1);



donde

Y es un grupo funcional,

35 X es un grupo hidrolizable,

L es un grupo de enlace,

m es 0 o 1, preferiblemente 1, y

n es 1 o 2, preferiblemente 1.

Por tanto, un agente de acoplamiento de silano preferido tiene la fórmula general  $X_3\text{-Si-L-Y}$ .

40 El al menos un grupo funcional (Y) puede estar seleccionado, por ejemplo, del grupo que consiste en grupos metilo, etilo, vinilo, carboxilo, glicidoxi, epoxi, glicidilo, amino, mercapto, acrílico y metacrílico. El grupo funcional preferiblemente comprende un átomo de nitrógeno, y más preferiblemente es un grupo amina. El grupo amina puede ser un grupo primario, secundario, terciario o cuaternario y es preferiblemente un grupo amina primaria.

45 El grupo amino preferido es adecuadamente de fórmula  $\text{-NR}_2$ , donde cada R individualmente es, o comprende, un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior (es decir, C1-C6), arilo, alquilarilo inferior, arilalquilo inferior, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenilo, arileno, alquilarileno, arilalquilenilo y cicloalquilenilo. En una forma de realización preferida, cada R está seleccionado individualmente del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado, más preferiblemente hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4, y particularmente donde ambos grupos R son hidrógeno.

50 El al menos un grupo hidrolizable (X) puede ser  $\text{-OR}^1$ ,  $\text{-Cl}$ ,  $\text{-Br}$ ,  $\text{-I}$ , y preferiblemente es  $\text{-OR}^1$ , donde cada  $R^1$  individualmente es, o comprende, un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior (es decir, C1-C6), arilo, alquilarilo inferior, arilalquilo inferior, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenilo, arileno, alquilarileno, arilalquilenilo y cicloalquilenilo. Preferiblemente cada  $R^1$  está seleccionado individualmente del grupo que

consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado, más preferiblemente un alquilo C1-C4, particularmente un grupo alquilo C1-C2, y especialmente un grupo etilo.

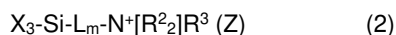
5 El grupo enlazante opcional (L) puede comprender o consistir en un grupo alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alqueno, alquilenilo, cicloalquilenilo, alquilenilo, arileno, alquilarileno, arilalquilenilo y/o cicloalquilenilo. El grupo de enlace es preferiblemente un grupo alquilenilo C1-C6 lineal o ramificado, más preferiblemente un grupo alquilenilo C1-C4, y particularmente un grupo alquilenilo C3, es decir, propilo.

Ejemplos de agentes de acoplamiento de silano adecuados incluyen metiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, fenilalcoxisilanos como feniltrialcoxisilano y difenildialcoxisilano, dialquildialcoxisilanos como dimetildimetoxisilano y dimetildietoxisilano, silanos cuaternarios y aminosilanos.

10 Se prefieren los aminosilanos y los materiales adecuados incluyen aminoetil trimetoxisilano, aminoetil trietoxisilano, aminopropil trimetoxisilano, aminopropil trietoxisilano, metilaminopropil trimetoxisilano, etilaminopropil trimetoxisilano, aminopropil tripropoxisilano, aminoisobutil trimetoxisilano y aminobutil trietoxisilano. Un aminosilano especialmente preferido es aminopropiltriethoxisilano (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si-[OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)-

15 La cantidad de agente de acoplamiento de silano, o producto de reacción del mismo, presente en la capa de revestimiento está adecuadamente en el intervalo de 0,5% a 20%, preferiblemente de 2% a 14%, más preferiblemente de 3% a 10%, particularmente de 4% a 9% , y especialmente del 5% al 8% en peso basado en el peso de partículas de núcleo de óxido metálico.

El agente de acoplamiento de silano cuaternario tiene adecuadamente la fórmula general (2);



20 donde

X, L y m son como se definen en la Fórmula (1) anterior,

cada R<sup>2</sup> es individualmente un alquilo inferior (es decir, C1-C6), preferiblemente alquilo C1-C4, más preferiblemente alquilo C1-C2, y particularmente un grupo metilo,

25 R<sup>3</sup> es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente alquilo o alqueno, más preferiblemente alquilo, que puede ser ramificado o lineal, preferiblemente lineal, que comprende más de 6, preferiblemente más de 10 átomos de carbono, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 40, particularmente 14 a 24, y especialmente de 16 a 20 átomos de carbono, y

30 Z es un anión, preferiblemente un anión monovalente, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en iones de haluro, como bromuro, yoduro, cloruro y alquilsulfato, como metilo o etilsulfato. Z es preferiblemente un ion haluro, más preferiblemente un ion cloruro.

Ejemplos específicos de agentes de acoplamiento de silano cuaternario adecuados incluyen los seleccionados del grupo que consiste en cloruro de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, cloruro de dimetiloctadecil[3-(trietoxisilil)propil]amonio, cloruro de dimetiloctadecil[3-(trietoxisilil)propil]amonio, bromuro de didecilmetil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, cloruro de dimetiltetradecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, bromuro de dimetiltetradecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio y cloruro de dimetilhexadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio.

35 La cantidad de agente de acoplamiento de silano cuaternario, o producto de reacción del mismo, presente en la capa de revestimiento está adecuadamente en el intervalo de 1% a 30%, preferiblemente de 5% a 25%, más preferiblemente de 8% a 20%, particularmente de 11% a 16%.%, y especialmente 13% a 14% en peso basado en el peso de partículas de núcleo de óxido metálico.

40 El agente de acoplamiento de silano y/o el agente de acoplamiento de silano cuaternario se pueden aplicar usando cualquier proceso convencional. Adecuadamente, las partículas de óxido metálico, preferiblemente revestidas con material inorgánico como se describe en este documento, se dispersan en agua y se calientan a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 80 °C, después de lo cual se añade el agente de acoplamiento y reacciona con la superficie del material inorgánico y/o la superficie de las partículas de núcleo de óxido metálico.

45 El agente hidrofobizante utilizado para formar la capa de revestimiento es un material repelente al agua, preferiblemente orgánico, y materiales adecuados incluyen ácidos grasos, alcoholes grasos, por ejemplo, alcohol estearílico y siliconas tales como polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxanos sustituidos, y siliconas reactivas tales como metilhidrosiloxano y polímeros y copolímeros de los mismos. El agente hidrofobizante comprende adecuadamente un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un alquilo o alqueno, más preferiblemente un grupo alquilo que comprende más  
50 de 6, preferiblemente más de 10, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 100, particularmente de 14 a 50, y especialmente de 16 a 20 átomos de carbono.

El agente hidrofobizante es preferiblemente un ácido graso y/o una sal del mismo que comprende de 10 a 24, más preferiblemente de 12 a 22, particularmente de 14 a 20 y especialmente de 16 a 18 átomos de carbono. La cadena

grasa puede ser lineal o ramificada, preferiblemente saturada, y los ácidos grasos adecuados incluyen ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico y mezclas de los mismos. Se prefieren el ácido palmítico y/o el ácido esteárico, y en particular el ácido esteárico.

5 La cantidad de agente hidrofobizante, o producto de reacción del mismo, presente en la capa de revestimiento está adecuadamente en el intervalo de 0,5% a 20%, preferiblemente de 2% a 15%, más preferiblemente de 4% a 12%, particularmente de 5% a 10%, y especialmente de 6% al 8% en peso basado en el peso de partículas de núcleo de óxido metálico.

10 El agente hidrofobizante se puede aplicar usando cualquier proceso convencional. Típicamente, las partículas de óxido metálico, preferiblemente revestidas con material inorgánico y agente de acoplamiento de silano como se describe en este documento, se dispersan en agua y se calientan hasta una temperatura en el intervalo de 50°C a 80°C. El agente hidrofobizante, por ejemplo, un ácido graso, se deposita seguidamente sobre las partículas de óxido metálico añadiendo una sal del ácido graso (por ejemplo, estearato de sodio) a la suspensión, seguido de un ácido. De forma alternativa, las partículas de óxido metálico se pueden mezclar con una solución del agente hidrofobizante en un disolvente orgánico, seguido de la evaporación del disolvente. En una forma de realización alternativa de la invención, el agente hidrofobizante se puede añadir directamente a la composición utilizada para formar las partículas de óxido metálico, es decir, durante la preparación de las mismas, de modo que el revestimiento hidrófobo se forme in situ.

15 Todo el proceso de revestimiento se lleva a cabo preferiblemente utilizando un método de suspensión acuosa, modificando el pH y la temperatura en cada etapa del proceso. El método puede llevarse a cabo usando un proceso de múltiples etapas. Se puede añadir una solución acuosa que contenga el material inorgánico a una suspensión acuosa de partículas de núcleo de óxido metálico a pH alcalino y temperatura elevada. El agente de acoplamiento de silano cuaternario y/o el agente de acoplamiento de silano y el agente hidrofobizante pueden añadirse posteriormente a la suspensión a temperatura y pH elevados en una o dos etapas adicionales, en el mismo recipiente de reacción. Los componentes de revestimiento se aplican preferiblemente en el orden de 1) material inorgánico, 2) agente de acoplamiento de silano y 3) agente hidrofobizante o 1) material inorgánico y 2) agente de acoplamiento de silano cuaternario.

20 En una forma de realización preferida, las partículas de óxido metálico según la presente invención comprenden (i) en el intervalo de 79% a 87%, más preferiblemente 81% a 85%, particularmente 82% a 84%, y especialmente 82,5% a 83,5% en peso de óxido metálico, preferiblemente dióxido de titanio, (ii) en el intervalo de 4% a 10%, más preferiblemente 5,5% a 8,5%, particularmente 6,5% a 7,5%, y especialmente 6,7% a 7,3% en peso de material inorgánico, preferentemente sílice, (iii) en el intervalo de 1,5% a 8%, más preferentemente de 3% a 6,5%, particularmente de 4% a 5,5%, y especialmente de 4,5% a 5% en peso del producto de reacción de un agente de acoplamiento de silano, preferiblemente un aminosilano, y (iv) en el intervalo de 2% a 8,5%, más preferiblemente de 3,5% a 7%, particularmente de 4,5% a 6%, y especialmente de 5% a 5,5% en peso del producto de reacción de un agente hidrofobizante, preferiblemente un ácido graso C10 a C24, todo basado en el peso seco total de las partículas.

35 Las partículas de óxido metálico de la presente invención son preferiblemente hidrófobas. La hidrofobicidad del óxido metálico se puede determinar prensando un disco de polvo de óxido metálico y midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua colocada sobre él, mediante técnicas estándar conocidas en la técnica. El ángulo de contacto de las partículas de óxido metálico hidrófobo es preferentemente superior a 30°, más preferentemente superior a 35° y particularmente superior a 40°.

40 En una forma de realización, las partículas de óxido metálico individuales o primarias son preferiblemente de forma acicular y tienen un eje largo (dimensión o longitud máxima) y un eje corto (dimensión o anchura mínima). El tercer eje de las partículas (o profundidad) tiene preferiblemente aproximadamente las mismas dimensiones que el ancho.

45 La longitud media en número de las partículas de óxido metálico primarias es convenientemente inferior a 125 nm, preferiblemente en el intervalo de 50 a 90 nm, más preferiblemente de 55 a 77 nm, particularmente de 60 a 70 nm y especialmente de 60 a 65 nm. La anchura media en número de partículas es adecuadamente inferior a 25 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 nm, más preferiblemente de 10 a 18 nm, particularmente de 12 a 17 nm y especialmente de 14 a 16 nm. Las partículas de óxido metálico primarias tienen preferiblemente una relación de aspecto media  $d_1:d_2$  (donde  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, son la longitud y la anchura de la partícula) en el intervalo de 2,0 a 8,0:1, más preferiblemente de 3,0 a 6,5:1, particularmente de 4,0 a 6,0:1 y especialmente de 4,5 a 5,5:1. El tamaño de las partículas primarias se puede medir adecuadamente usando microscopía electrónica. El tamaño de una partícula se puede determinar midiendo la longitud y anchura de una partícula primaria seleccionada de una imagen fotográfica obtenida usando un microscopio electrónico de transmisión.

55 Las partículas de óxido metálico primario tienen adecuadamente un diámetro mediano de partícula en volumen (diámetro esférico equivalente correspondiente al 50% del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulativa que relaciona el% en volumen con el diámetro de las partículas, a menudo denominado "Valor  $D(v,0,5)$ ", medido como se describe en el presente documento, de menos de 45 nm, preferiblemente en el intervalo de 25 a 35 nm, más preferiblemente de 27 a 33 nm, particularmente de 28 a 32 nm, y especialmente de 29 a 31 nm.

Las partículas de óxido metálico revestidas tienen adecuadamente un tamaño de cristal medio (medido por difracción

de rayos X como se describe aquí) de menos de 16 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 14 nm, más preferiblemente de 7 a 11 nm, particularmente de 8 a 10 nm, y especialmente de 8,5 a 9,5 nm.

5 La distribución del tamaño del tamaño de cristal de las partículas de óxido metálico puede ser importante, y adecuadamente al menos el 30%, preferiblemente al menos el 40%, más preferiblemente al menos el 50%, particularmente al menos el 60% y especialmente al menos el 70% en peso de las partículas de óxido metálico tienen un tamaño de cristal dentro de uno o más de los intervalos preferidos anteriores para el tamaño medio de cristal.

10 Cuando se forma en una dispersión, el óxido metálico revestido con partículas de acuerdo con la invención tiene adecuadamente un diámetro mediano de partícula en volumen (diámetro esférico equivalente correspondiente al 50% del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulativa que relaciona el% en volumen con el diámetro de las partículas - a menudo denominado valor "D(v,0,5)") (en lo sucesivo denominado tamaño de partícula de dispersión), medido como se describe en el presente documento, de menos de 85 nm, preferiblemente en el intervalo de 30 a 65 nm, más preferiblemente de 40 a 55 nm, particularmente de 44 a 50 nm y especialmente de 46 a 48 nm.

15 La distribución de tamaño de las partículas de óxido metálico en dispersión también puede ser un parámetro importante para obtener las propiedades requeridas. En una forma de realización preferida, adecuadamente menos del 10% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de más de 30 nm, preferiblemente más de 24 nm, más preferiblemente más de 20 nm, particularmente más de 16 nm y especialmente más de 12 nm por debajo del diámetro mediano en volumen de las partículas. Además, adecuadamente menos del 16% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de más de 27 nm, preferiblemente más de 21 nm, más  
20 preferiblemente más de 17 nm, particularmente más de 13 nm y especialmente más de 9 nm por debajo el diámetro mediano en volumen de las partículas. Además, adecuadamente menos del 30% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de más de 16 nm, preferiblemente más de 13 nm, más preferiblemente más de 10 nm, particularmente más de 8 nm y especialmente más de 6 nm por debajo del diámetro mediano en volumen de las partículas.

25 Además, adecuadamente más del 90% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de menos de 400 nm, preferiblemente menos de 300 nm, más preferiblemente menos de 250 nm, particularmente menos de 230 nm y especialmente menos de 200 nm por encima del diámetro mediano en volumen de las partículas. Además, adecuadamente más del 84% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de menos de 70 nm, preferiblemente menos de 50 nm, más preferiblemente menos de 35 nm, particularmente menos de 30 nm  
30 y especialmente menos de 25 nm por encima del diámetro mediano en volumen de las partículas. Además, adecuadamente más del 70% en volumen de partículas de óxido metálico tienen un diámetro en volumen de menos de 24 nm, preferiblemente menos de 18 nm, más preferiblemente menos de 14 nm, particularmente menos de 10 nm y especialmente menos de 6 nm por encima del diámetro mediano en volumen de las partículas.

35 El tamaño de partícula de dispersión de las partículas de óxido metálico revestidas puede medirse mediante microscopía electrónica, contador Coulter, análisis de sedimentación y dispersión de luz estática o dinámica. Se prefieren las técnicas basadas en el análisis de sedimentación. El tamaño mediano de las partículas se puede determinar trazando una curva de distribución acumulativa que represente el porcentaje de volumen de partículas por debajo de los tamaños de partículas elegidos y midiendo el percentil 50. El diámetro mediano en volumen de las partículas y la distribución del tamaño de partículas de las partículas de óxido metálico en dispersión se miden  
40 adecuadamente utilizando un medidor de tamaño de partículas Brookhaven, como se describe en este documento.

45 En otra forma de realización, las partículas individuales o primarias, preferiblemente calcinadas, de óxido metálico revestido, preferiblemente de dióxido de titanio, según la invención tienen adecuadamente una relación de aspecto media  $d_1:d_2$  (donde  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, son la longitud y la anchura de la partícula) en el intervalo de 1,0 a 2,5:1, preferiblemente de 1,2 a 2,0:1, más preferiblemente de 1,3 a 1,8:1, particularmente de 1,4 a 1,6:1 y especialmente de 1,45 a 1,55: 1. La longitud media en número de partículas de óxido metálico está adecuadamente en el intervalo de 30 a 75 nm, preferiblemente de 36 a 68 nm, más preferiblemente de 42 a 62 nm, particularmente de 47 a 57 nm y especialmente de 50 a 54 nm. La anchura media en número de partículas está adecuadamente en el intervalo de 20 a 55 nm, preferiblemente de 25 a 48 nm, más preferiblemente de 28 a 42 nm, particularmente de 31 a 38 nm y especialmente de 33 a 36 nm. El tamaño de estas partículas primarias también se puede determinar midiendo la  
50 longitud y la anchura de las partículas seleccionadas de una imagen fotográfica obtenida usando un microscopio electrónico de transmisión.

55 Estas partículas de óxido metálico, preferiblemente calcinadas, tienen adecuadamente (i) un tamaño de cristal medio (medido por difracción de rayos X como se describe en el presente documento) en el intervalo de 15 a 45 nm, preferiblemente de 20 a 40 nm, más preferiblemente de 25 a 35 nm, particularmente de 28 a 33 nm, y especialmente de 30 a 31 nm, y/o (ii) un diámetro mediano en volumen de partícula (diámetro esférico equivalente correspondiente al 50% del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulada que relaciona el% en volumen con el diámetro de las partículas (a menudo denominado valor "D(v,0,5)")) en dispersión, medido como se describe en el presente documento, mayor de 70 nm, preferentemente en el intervalo de 85 a 175 nm, más preferentemente de 100 a 160 nm, particularmente de 115 a 150 nm, y especialmente de 125 a 140 nm.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, las partículas de óxido metálico revestidas de acuerdo con la invención tienen un área de superficie específica BET, medida como se describe en este documento, superior a 50, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 120, particularmente de 75 a 100, y especialmente de 85 a 90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

- 5 Las partículas de óxido metálico revestidas de la presente invención son transparentes y tienen adecuadamente un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ), medido como se describe en el presente documento, de menos de 2,0, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,6, más preferiblemente de 0,7 a 1,4, particularmente de 0,9 a 1,3 y especialmente de 1,0 a 1,2 l/g/cm. Además, las partículas de óxido metálico tienen adecuadamente un coeficiente de extinción a 450 nm ( $E_{450}$ ), medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de 1,0 a 2,6, preferiblemente de 1,4 a 2,4, más preferiblemente de 1,6 a 2,3, particularmente de 1,8 a 2,2 y especialmente de 1,9 a 2,1 l/g/cm.

- 10 Las partículas de óxido metálico revestidas exhiben una absorción UV efectiva, teniendo adecuadamente un coeficiente de extinción a 360 nm ( $E_{360}$ ), medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de 2 a 15, preferentemente de 5 a 12, más preferentemente de 7 a 10, particularmente de 8 a 9,5 y especialmente de 8,5 a 9,0 l/g/cm. Las partículas de óxido metálico también tienen adecuadamente un coeficiente de extinción a 308 nm ( $E_{308}$ ), medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de 38 a 55, preferiblemente de 40 a 52, más preferiblemente de 42 a 50, particularmente de 44 a 48 y especialmente de 45 a 47 l/g/cm.

- 15 Las partículas de óxido metálico revestidas tienen adecuadamente un coeficiente de extinción máximo  $E(\max)$ , medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de 50 a 68, preferiblemente de 53 a 64, más preferiblemente de 55 a 62, particularmente de 56 a 60 y especialmente de 57 a 59. l/g/cm. Las partículas de óxido metálico tienen adecuadamente un  $\lambda(\max)$ , medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de 265 a 290, preferiblemente de 270 a 285, más preferiblemente de 272 a 282, particularmente de 274 a 280 y especialmente de 276 a 278 nm.

- 20 Las partículas de óxido metálico revestidas tienen adecuadamente una relación  $E_{308}/E_{524}$  superior a 15, preferiblemente superior a 20, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 70, particularmente de 30 a 50, y especialmente de 35 a 40.

- 25 Las partículas de óxido metálico revestidas exhiben adecuadamente una blancura reducida, con un cambio en la blancura  $\Delta L$  de una dispersión que contiene las partículas, medido como se describe en el presente documento, de menos de 7, preferiblemente en el intervalo de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 5, y particularmente 3 a 4. Además, las partículas de óxido metálico tienen preferiblemente un índice de blancura, medido como se describe en el presente documento, de menos del 100%, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80%, particularmente de 30 a 70%, y especialmente de 40 a 60%.

- 30 Las partículas de óxido metálico revestidas tienen preferiblemente una fotoactividad reducida, teniendo adecuadamente un índice de fotoscurecimiento, medido como se describe en el presente documento, de menos de 9, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 7, más preferiblemente de 1,5 a 5, particularmente de 2,5 a 4 y especialmente de 3,0 a 3.5.

- 35 El óxido metálico en forma de partículas según la presente invención puede estar en forma de un polvo fluido. Se puede producir un polvo que tenga el tamaño de partícula requerido mediante procesos de molienda conocidos en la técnica. La etapa de molienda final del óxido metálico se lleva a cabo adecuadamente en condiciones secas con un gas portador para reducir la agregación. Se puede usar un molino de energía de fluido en el que el polvo de óxido metálico agregado se inyecta continuamente en condiciones altamente turbulentas en una cámara confinada donde ocurren múltiples colisiones de alta energía con las paredes de la cámara y/o entre los agregados. El polvo molido luego se lleva a un ciclón y/o filtro de mangas para su recuperación. El fluido utilizado en la planta de energía puede ser cualquier gas, frío o calentado, o vapor seco sobrecalentado.

- 40 El óxido metálico en forma de partículas se puede formar en una suspensión, o preferiblemente en una dispersión líquida, en cualquier medio líquido acuoso u orgánico adecuado. Por dispersión líquida se entiende una verdadera dispersión, es decir, en la que las partículas sólidas son estables a la aglomeración. Las partículas en la dispersión se dispersan de manera relativamente uniforme y son resistentes a la sedimentación en reposo, pero si se produce algo de sedimentación, las partículas se pueden redispersar fácilmente mediante una simple agitación.

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

Ejemplos de medios orgánicos adecuados incluyen materiales no polares tales como isoparafina C13-14, isohexadecano, parafina líquida (aceite mineral), escualano, escualeno, poliisobuteno hidrogenado y polideceno; y materiales polares tales como benzoato de alquilo C12-15, triglicérido caprílico/cáprico, isononanoato de cetearilo,

isononanoato de etilhexilo, palmitato de etilhexilo, isononanoato de isononilo, isoestearato de isopropilo, miristato de isopropilo, isoestearato de isoestearilo, neopentanoato de isoestearilo, octildodecanol, tetraisoestearato de pentaeritritilo, éter estearílico de PPG-15, triglicérido de trietilhexilo, carbonato de dicaprililo, estearato de etilhexilo, aceite de semilla de helianthus annuus (girasol), palmitato de isopropilo y neopentanoato de octildodecilo.

- 5 La dispersión según la presente invención también puede contener un agente dispersante para mejorar sus propiedades. El agente dispersante está convenientemente presente en el intervalo de 1% a 30%, preferiblemente de 5% a 25%, más preferiblemente de 10% a 22%, particularmente de 14% a 20% y especialmente de 16% a 18% en peso basado en el peso total de partículas de óxido metálico.

- 10 Agentes dispersantes adecuados incluyen ácidos carboxílicos sustituidos, bases de jabón y polihidroxiácidos. Normalmente, el agente dispersante puede ser uno que tenga una fórmula X.CO.AR en la que A es un grupo puente divalente, R es un grupo amino primario, secundario o terciario o una sal del mismo con un ácido o un grupo de sal de amonio cuaternario y X es el residuo de una cadena de poliéster que junto con el grupo -CO- deriva de un ácido hidroxicarboxílico de fórmula HO-R'-COOH. El agente dispersante puede ser un éster de poliglicerol. Como ejemplos de agentes dispersantes típicos están los basados en ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico, ácido graso de aceite de ricino hidrogenado que contiene, además de ácido 12-hidroxiesteárico, pequeñas cantidades de ácido esteárico y ácido palmítico. También pueden usarse agentes dispersantes basados en uno o más poliésteres o sales de un ácido hidroxicarboxílico y un ácido carboxílico libre de grupos hidroxí. Se pueden usar compuestos de varios pesos moleculares.

- 20 Otros agentes dispersantes adecuados son aquellos monoésteres de alcanolamidas de ácidos grasos y ácidos carboxílicos y sus sales. Las alcanolamidas se basan, por ejemplo, en etanolamina, propanolamina o aminoetil etanolamina. Agentes dispersantes alternativos son los basados en polímeros o copolímeros de ácidos acrílico o metacrílico, por ejemplo, copolímeros de bloques de tales monómeros. Otros agentes dispersantes de forma general similar son los que tienen grupos epoxi en los radicales constituyentes, tales como los basados en los ésteres de fosfato etoxilados. El agente dispersante puede ser uno de los denominados comercialmente hiperdispersantes.

- 25 Agentes dispersantes preferidos son polirricinoleato de poliglicerilo-3 y ácido polihidroxiesteárico. Se prefiere particularmente polirricinoleato de poliglicerilo-3.

- 30 Una ventaja de la presente invención es que se pueden producir dispersiones que contienen al menos un 30%, preferiblemente al menos un 35%, más preferiblemente al menos un 40%, particularmente al menos un 45%, especialmente al menos un 50% y generalmente hasta un 60% en peso de partículas de óxido metálico basado en el peso total de la dispersión.

Una composición, preferiblemente un producto de protección solar, que contiene las partículas de óxido metálico revestidas de acuerdo con la presente invención tiene adecuadamente un factor de protección solar (FPS), medido como se describe en el presente documento, superior a 10, preferiblemente superior a 15, más preferiblemente superior a 20, particularmente mayor de 25, y especialmente mayor de 30 y hasta 40.

- 35 Las partículas y dispersiones de óxido metálico revestidas de la presente invención son útiles como ingredientes para preparar composiciones de protección solar o productos de uso final, especialmente en forma de emulsiones de aceite en agua o agua en aceite. Las composiciones pueden contener además aditivos convencionales adecuados para su uso en la aplicación prevista, tales como ingredientes cosméticos convencionales usados en protectores solares. El óxido metálico en forma de partículas, como se define en el presente documento, puede proporcionar los únicos atenuadores de luz ultravioleta en un producto de protección solar según la invención, pero también se pueden añadir otros agentes de protección solar, tales como otros óxidos metálicos y/u otros materiales orgánicos. Por ejemplo, las partículas de dióxido de titanio preferidas definidas en el presente documento pueden usarse en combinación con otros protectores solares de dióxido de titanio y/u óxido de zinc disponibles comercialmente.

- 45 Una composición de protección solar que contiene las partículas de óxido metálico según la invención muestra una sensación en la piel mejorada en comparación con composiciones de protección solar convencionales que contienen óxido metálico. Dichos productos de protección solar convencionales exhiben una sensación en la piel predominantemente "cérea", con un bajo grado de lubricidad. Composiciones de protección solar de acuerdo con la invención tienen una sensación en la piel sorprendentemente mejorada, medida como se describe en el presente documento, por ejemplo, confiriendo un grado significativamente mayor de lubricidad a la piel.

- 50 Las partículas y dispersiones de óxidos metálicos descritas en este documento son adecuadas para su uso en combinación con absorbentes UV orgánicos tales como butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona), benzofenona-3 (oxibenzona), 4-metilbencilideno alcanfor (enzacameno), benzofenona-4 (sulisobenzona), bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina (bemotrizinol), dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato, dietilhexil butamido triazona, fenil dibencimidazol tetrasulfonato disódico, drometrizol trisiloxano, etilhexil dimetil PABA (padimato O), etilhexil metoxicinamato (octinoxato), etilhexil salicilato (octisalato), etilhexil triazona, homosalato, isoamilo p-metoxicinamato (amioxato), metoxicinamato de isopropilo, antranilato de mentilo (meradimato), metileno bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol (bisoctrizol), octocrileno, PABA (ácido aminobenzoico), ácido fenilbencimidazol sulfónico (ensulizol), ácido tereftaliliden dialcanfor sulfónico y mezclas de los mismos. Absorbentes UV orgánicos preferidos son

butil metoxidibenzoilmetano y benzofenona-3, y particularmente butil metoxidibenzoilmetano.

En esta memoria descriptiva se han utilizado los siguientes métodos de prueba:

1) Medición del tamaño de cristal de partículas de óxido metálico

5 El tamaño del cristal se midió mediante el ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X (XRD). Los patrones de difracción se midieron con radiación  $K\alpha$  Cu en un difractómetro Siemens D5000 equipado con un detector dispersivo de energía Sol-X que actúa como un monocromador. Se utilizaron rendijas programables para medir la difracción de una muestra de 12 mm de longitud con un tamaño de paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo de recuento de pasos de 3 segundos. Los datos se analizaron ajustando el patrón de difracción entre  $22$  y  $48^\circ 2\theta$  con un conjunto de picos correspondientes a las posiciones de reflexión del rutilo y, donde estaba presente la anatasa, un conjunto adicional de picos correspondientes a esas reflexiones. El proceso de ajuste permitió eliminar los efectos del ensanchamiento del instrumento en las formas de las líneas de difracción. El valor del tamaño de cristal medio ponderado se determinó para la reflexión de rutilo 110 (a aproximadamente  $27,4^\circ 2\theta$ ) en función de su ancho integral de acuerdo con los principios del método de Stokes y Wilson (BE Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969, págs. 254-257).

15 2) Diámetro en volumen mediano de partículas y distribución del tamaño de partículas de partículas de óxido metálico en dispersión

Se produjo una dispersión de partículas de óxido metálico mezclando 7 g de polirricinoleato de poliglicerilo-3 con 53 g de benzoato de alquilo C12-C15 y añadiendo a continuación 40 g de polvo de óxido metálico a la solución. La mezcla se hizo pasar a través de un molino de bolas horizontal, operando a aproximadamente 2100 r.p.m. y que contiene perlas de zirconio como medio de molienda durante 15 minutos. La dispersión de partículas de óxido metálico se diluyó al 2% en peso de sólidos mezclándola con miristato de isopropilo (es necesario asegurarse de que la dispersión diluida sea estable antes de medir el tamaño de partícula (si es necesario, se puede añadir más polirricinoleato de poliglicerilo-3)). La muestra diluida se analizó en el medidor de tamaño de partículas Brookhaven BI-XDC en modo de centrifugación, y se determinó el diámetro mediano en volumen de las partículas y la distribución del tamaño de las partículas, usando la densidad teórica (por ejemplo, de dióxido de titanio) de las partículas.

25 3) Área de superficie específica BET de partículas de óxido metálico

Se midió el área de superficie específica BET de punto único usando un Micromeritics Flowsorb II 2300.

4) Cambio en la blancura y el índice de blancura

30 Se revistió una formulación de protección solar sobre la superficie de una tarjeta negra brillante y se aplicó usando una barra N<sup>o</sup> 2 K para formar una película de 12 micrómetros de espesor en húmedo. La película se dejó secar a temperatura ambiente durante 10 minutos y la blancura del revestimiento sobre la superficie negra ( $L_F$ ) se midió con un colorímetro Minolta CR300. El cambio de blancura  $\Delta L$  se calculó restando la blancura del sustrato ( $L_S$ ) de la blancura del revestimiento ( $L_F$ ). El índice de blancura es el cambio porcentual en la blancura  $\Delta L$  en comparación con un dióxido de titanio estándar (= valor 100%) (Tayca MT100T (de Tayca Corporation)).

35 5) Índice de fotoscurecimiento

Se preparó una dispersión de óxido metálico moliendo 15 g de polvo de óxido metálico en 85 g de benzoato de alquilo C12-15 durante 15 min a 5000 rpm con un minimolino (Eiger Torrance MK M50 VSE TFV), lleno al 70% con perlas de circonita de 0,8-1,25 mm (ER120SWIDE). Se cargaron dispersiones recién molidas en un hueco de 16 mm de diámetro x 3 mm de profundidad en celdas acrílicas de 65 x 30 x 6 mm. Se colocó un cubreobjetos de vidrio de cuarzo sobre la muestra para eliminar el contacto con la atmósfera y se aseguró en su lugar con un pestillo de latón. Se podían colocar hasta 12 células en una plataforma giratoria, posicionadas a 12 cm de una fuente de luz UV de 75 W (Philips HB 171/A con 4 lámparas TL29D16/09N) y se irradiaron durante 120 minutos. El color de la muestra (valor  $L^*a^*b^*$ ) se registró con un medidor de color comercial (Minolta chroma meter CR-300), previamente calibrado con un azulejo blanco estándar ( $L^* = 97,95$ ). El cambio de blancura  $\Delta L^*$  se calculó restando la blancura del sustrato antes de la exposición a la luz ultravioleta ( $L^*_{\text{Inicial}}$ ) de la blancura del sustrato después de la exposición a la luz ultravioleta. El índice de fotoscurecimiento  $\Delta L^* = L^*_{\text{(Inicial)}} - L^*_{(120\text{min})}$ .

6) Factor de protección solar

El factor de protección solar (FPS) de una formulación de protección solar se determinó utilizando el método *in vitro* de Diffey y Robson, J. Soc. Cosmet. Chem. vol. 40, págs. 127-133,1989.

50 7) Coeficientes de extinción

Se diluyeron 0,1 g de muestra de un dispersor de óxido metálico con 100 ml de ciclohexano. Esta muestra diluida se diluyó a continuación adicionalmente con ciclohexano en la relación muestra:ciclohexano de 1:19. La dilución total fue 1:20000. A continuación, la muestra diluida se colocó en un espectrofotómetro (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS Spectrophotometer) con una longitud de paso de 1 cm y se midió la absorbancia de la luz UV y visible. Los coeficientes

de extinción se calcularon a partir de la ecuación  $A=E \cdot c \cdot l$ , donde A=absorbancia, E=coeficiente de extinción en litros por gramo por cm, c=concentración en gramos por litro e l=longitud de trayecto en cm.

8) Sensación en la piel

5 La sensación en la piel se midió por asesores capacitados, utilizando un protocolo en el que se asignaron puntuaciones numéricas porcentuales a las muestras de prueba para una serie de atributos sensoriales. Se esparcieron 2 ml de la emulsión sobre un área circular, de aproximadamente 5 cm de diámetro, en la parte interna del antebrazo. Después de esparcir, la sensación posterior de la muestra de prueba sobre la piel se caracterizó en los siguientes términos: % de sensación en la piel "grasa"; % sensación en la piel "cérea"; % sensación en la piel "grasa"; y % sensación en la piel de "silicona".

10 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 Se hizo reaccionar 1 mol de oxiclورو de titanio en solución ácida con 3 moles de NaOH en solución acuosa. Después del período de reacción inicial, se aumentó la temperatura por encima de 70 °C y se continuó agitando. La mezcla de reacción se neutralizó mediante la adición de NaOH acuoso y se dejó enfriar por debajo de 70 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, el pH de la mezcla se reajustó a  $\text{pH} > 9$  y la temperatura se aumentó a 50 °C. Se añadió una solución de silicato de sodio, equivalente al 10% en peso de  $\text{SiO}_2$  basado en el peso de  $\text{TiO}_2$ , manteniendo el pH por encima de 9. La temperatura se mantuvo a 50 °C durante la adición. Después de volver a neutralizar a pH 6,5 y agitar durante 30 minutos, la mezcla se calentó hasta 60 °C y el pH se ajustó a pH 9,5. Se añadió 3-aminopropiltriethoxisilano, equivalente al 7,5% basado en el peso de  $\text{TiO}_2$ . La mezcla se agitó durante 30 minutos, después de lo cual se aumentó la temperatura a 75 °C. Estearato de sodio (equivalente al 7,5% en peso de estearato de sodio sobre  $\text{TiO}_2$ ) disuelto en agua caliente.

20 La suspensión se equilibró durante 45 minutos y se neutralizó añadiendo gota a gota ácido clorhídrico al 20% durante 15 minutos, antes de dejar enfriar la suspensión a menos de 50 °C. La suspensión se filtró usando un filtro Buchner hasta que la conductividad de la torta fue de  $100 \text{ gdm}^{-3}$  en agua era  $< 150 \mu\text{S}$ . La torta del filtro se secó en horno durante 16 horas a 110 °C y se molió en un polvo fino mediante un molino de polvo seco IKA Werke que operaba a 3250 rpm.

25 Se produjo una dispersión mezclando 7 g de polirricinoleato de poliglicerilo-3 con 53 g de benzoato de alquilo C12-C15, y añadiendo a continuación a la mezcla 40 g de polvo de dióxido de titanio producido anteriormente. La mezcla se hizo pasar a través de un molino de bolas horizontal, operando a 1500 r.p.m. y que contiene perlas de zirconio como medio de molienda durante 15 minutos.

30 Las partículas de dióxido de titanio o la dispersión de las mismas se sometieron a los procedimientos de prueba descritos en este documento y exhibieron las siguientes propiedades;

(a) tamaño de partículas de dispersión;

- 35 i)  $D(v,0.5) = 48 \text{ nm}$ ,  
 ii) el 10% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 28 nm,  
 iii) el 16% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 31 nm,  
 iv) el 30% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 38 nm,  
 v) el 70% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 62 nm,  
 40 vi) el 84% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 83 nm, y  
 vii) el 90% en volumen de las partículas tienen un diámetro en volumen inferior a 305 nm.

(b) Coeficientes de extinción;

$E_{524}$	$E_{308}$	$E_{360}$	$E$ (máx.)	$\lambda$ (máx.)	$E_{308}/E_{524}$
1,2	45,0	8,7	59,6	276	38,5

(c) Superficie específica BET =  $86,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

45 (d) Índice de fotoscurecimiento = 3,38.

## ES 2 930 437 T3

### Ejemplo 2

La dispersión de dióxido de titanio producida en el Ejemplo 1 se usó para preparar una formulación de emulsión de protección solar que tenía la siguiente composición;

<u>Nombre comercial</u>	<u>Nombre INCI</u>	<u>% p/p</u>
<u>Fase A</u>		
Citrol™ DPHS (de Croda)	PEG-30 Dipolihidroxiestearato	2,0
Crodamol™ IPM (de Croda)	Miristato de isopropilo	15,0
Cera de Candelilla	Cera de Euphorbia Cerifera (Candelilla)	1,0
Dispersión TiO <sub>2</sub> producida en el Ejemplo 1		19,0
<u>Fase B</u>		
Agua	Agua	57,3
Pricerine™ 9091 (de Croda)	Glicerina	4,0
Sulfato de Magnesio Heptahidratado	Sulfato de Magnesio Heptahidratado	0,7
<u>Fase C</u>		
Euxyl K350	Fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, etilhexilglicerina, propilenglicol	1,0

### Procedimiento

- 5            1. Combinar los ingredientes de la Fase B con agitación y calentar a 75-80°C.
2. Por separado, combinar los ingredientes de la Fase A, excepto la dispersión de TiO<sub>2</sub> y calentar hasta 75-80°C.
3. Añadir dispersión de TiO<sub>2</sub> a los ingredientes de la Fase A con agitación y volver a calentar brevemente hasta 75-80°C.
4. Añadir los ingredientes de la Fase B a la Fase A lentamente con agitación intensa.
- 10           5. Homogeneizar durante un minuto.
6. Una vez por debajo de 40 °C añadir la Fase C y mezclar hasta homogeneidad.
7. Remover/enfriar hasta temperatura ambiente.

15            La emulsión tenía un valor SPF de 14 y mostraba una buena sensación en la piel. La "sensación posterior" inmediata se evaluó como 19,3% "aceitosa" y 50,2% "cerosa". La sensación posterior a los 20 minutos se evaluó como 3,9% "aceitosa" y 73,2% "cerosa".

### Ejemplo 3

La dispersión de dióxido de titanio producida en el Ejemplo 1 se usó para preparar una formulación de emulsión de protección solar que tenía la siguiente composición;

## ES 2 930 437 T3

<u>Nombre comercial</u>	<u>Nombre INCI</u>	<u>% p/p</u>
<u>Fase A</u>		
Citrol™ DPHS (de Croda)	PEG-30 Dipolihidroxiestearato	2,5
Arlamol™ HD (de Croda)	Isohexadecano	3,0
Arlamol™ PS15E (de Croda)	Éter estearílico PPG-15	1,0
DC 200 Fluido 350 cst	Dimeticona	2,0
Solaveil™ CZ-100 (de Croda)	Óxido de zinc	37,0
Dispersión de TiO <sub>2</sub> producida en el Ejemplo 1		3,0
<u>Fase B</u>		
Agua	Agua	44,7
Pricerine™ 9091 (de Croda)	Glicerina	5,0
Sulfato de Magnesio Heptahidratado	Sulfato de Magnesio Heptahidratado	0,8
<u>Fase C</u>		
Euxyl PE9010	Fenoxietanol	1,0

### Procedimiento

1. Combinar los ingredientes de la Fase B con agitación y calentar hasta 75-80°C.
2. Por separado, combinar los ingredientes de la Fase A, excepto la dispersión de TiO<sub>2</sub> y Solaveil™ CZ-100 y calentar hasta 75-80°C.
3. Añadir la dispersión de TiO<sub>2</sub> a los ingredientes de la Fase A y volver a calentar brevemente hasta 75-80°C.
4. Añadir los ingredientes de la Fase B a la Fase A lentamente con agitación intensa.
5. Homogeneizar durante un minuto.
6. Una vez por debajo de 40 °C añadir la Fase C y mezclar hasta homogeneidad.
7. Remover/enfriar hasta temperatura ambiente.

La emulsión tenía un valor SPF de 28.

### Ejemplo 4

La dispersión de dióxido de titanio producida en el Ejemplo 1 se usó para preparar una formulación de emulsión de protector solar que tenía la siguiente composición;

## ES 2 930 437 T3

<u>Nombre comercial</u>	<u>Nombre INCI</u>	<u>% p/p</u>
<u>Fase A</u>		
Crodamol™ GTCC (de Croda)	Triglicérido caprílico/cáprico	3,0
Crodamol™ ISIS (de Croda)	Isoestearato de isoestearilo	3,0
Pripure™ 3759 (de Croda)	Escualano	3,0
Crodacol™ S95 (de Croda)	Alcohol estearílico	2,0
Tinosorb S	Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina	3,5
Uvinul A	Benzoato de hexilo de hidroxibenzoilo de detilamina	2,0
Dispersión de TiO <sub>2</sub> producida en el Ejemplo 1		1 6,0
<u>Fase B</u>		
Agua	Agua	55,5
Pricerine™ 9091 (de Croda)	Glicerina	3,0
Veegum Ultra	Silicato de magnesio y aluminio	0,8
Arlacel™ LC	Estearato de sorbitán (y) Laurato de sorbitilo	3,5
Keltrol SFT	Goma xantana	0,2
Tinosorb M	Metileno Bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol	3,5
<u>Fase C</u>		
Euxyl K350	Fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, etilhexilglicerina, propilenglicol	1,0

### Procedimiento

1. Premezclar Keltrol SFT, Veegum Ultra y Pricerine™ 9091, añadir agua con agitación.

## ES 2 930 437 T3

2. Añadir los ingredientes restantes de la Fase B con agitación y calentar hasta 75-80°C.
3. Por separado, combinar los ingredientes de la Fase A, excepto la dispersión de TiO<sub>2</sub> y calentar hasta 75-80°C.
4. Homogeneizar los ingredientes de la Fase B durante 30 segundos y dejar que se hinchen durante 20 minutos a 75-80 °C
- 5 5. Añadir la dispersión de TiO<sub>2</sub> a los ingredientes de la Fase A con agitación y volver a calentar brevemente hasta 75-80 °C.
4. Añadir los ingredientes de la Fase A la Fase B con agitación.
5. Homogeneizar durante un minuto.
6. Una vez por debajo de 40°C añadir la Fase C y mezclar hasta homogeneidad.
- 10 7. Remover/enfriar hasta temperatura ambiente.

La emulsión tenía un valor SPF de 41.

Los ejemplos anteriores ilustran las propiedades mejoradas de un óxido metálico en forma de partículas, dispersión y producto de protección solar según la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un óxido metálico en forma de partículas que comprende partículas de núcleo de óxido metálico que tienen una capa de revestimiento que comprende un material inorgánico, un agente de acoplamiento de silano y un agente hidrofobizante, donde el óxido metálico es óxido de titanio, óxido de zinc u óxido de hierro, donde el material inorgánico es químicamente diferente al óxido metálico de las partículas de núcleo, donde el material inorgánico comprende un óxido de silicio, aluminio, zirconio, cerio o zinc o un fosfato, y donde la capa de revestimiento comprende de 0,5% a 35% en peso de material inorgánico, y/o 0,5% a 20% en peso de agente de acoplamiento de silano, y/o de 0,5% a 20% en peso de agente hidrofobizante, todo basado en el peso de las partículas de núcleo de óxido metálico.
2. Las partículas de óxido metálico según la reivindicación 1, donde el óxido metálico es dióxido de titanio y/o el material inorgánico comprende sílice y/o el agente de acoplamiento de silano es un aminosilano y/o el agente hidrofobizante es un ácido graso.
3. Las partículas de óxido metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden de 82% a 84% en peso de óxido metálico, de 6,5% a 7,5% en peso de material inorgánico, de 4% a 5,5% en peso de agente de acoplamiento de silano y de 4,5% a 6% en peso de agente hidrofobizante, todo basado en el peso seco total de las partículas.
4. Las partículas de óxido metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tienen un coeficiente de extinción a 524 nm ( $E_{524}$ ) de 0,5 a 1,6 l/g/cm, y/o un coeficiente de extinción a 308 nm ( $E_{308}$ ) de 38 a 55 l/g/cm.
5. Las partículas de óxido metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tienen una relación  $E_{308}/E_{524}$  superior a 20.
6. Las partículas de óxido metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tienen un diámetro mediano de partícula en volumen en dispersión de 30 a 65 nm.
7. Una dispersión que comprende las partículas de óxido metálico definidas en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en un medio dispersante.
8. Dispersión según la reivindicación 7 que comprende al menos un 30% en peso de partículas de óxido metálico.
9. La dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8 que comprende un agente dispersante.
10. Un método de preparación de partículas de óxido metálico como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende (i) formar partículas de núcleo de óxido metálico, (ii) aplicar una capa de revestimiento a las partículas de núcleo que comprende un material inorgánico, un agente de acoplamiento de silano y un agente hidrofobizante.
11. El método de la reivindicación 10, donde la capa de revestimiento se aplica secuencialmente en el orden de (1) material inorgánico, (2) agente de acoplamiento de silano y (3) agente hidrofobizante.
12. Una composición de protección solar que comprende las partículas de óxido metálico definidas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y/o una dispersión como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
13. El uso de un óxido metálico en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para proporcionar una sensación en la piel mejorada, medida como se describe en el presente documento, en una composición de protección solar.
14. El uso según la reivindicación 13, donde la sensación en la piel mejorada es un mayor grado de lubricidad para la piel.