



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 046 093 A1 2006.03.30

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 046 093.0

(22) Anmeldetag: 23.09.2004

(43) Offenlegungstag: 30.03.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C01G 23/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Meyer, Jürgen, Dr., 63811 Stockstadt, DE;

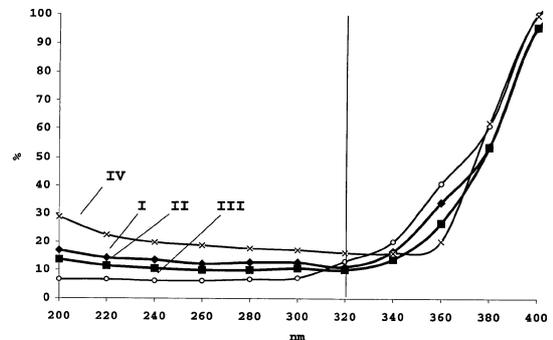
Hasenzahl, Steffen, Dr., 63454 Hanau, DE;

Schumacher, Kai, Dr., 65719 Hofheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Oberflächenmodifizierte Zink-Titan-Mischoxide

(57) Zusammenfassung: Oberflächenmodifizierte Zink-Titan-Mischoxide werden hergestellt, indem man Zink-Titan-Mischoxide mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt. Sie können zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Zink-Titan-Mischoxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

### Stand der Technik

**[0002]** Zum Schutz der Haut gegen zu intensive UV-Strahlung werden UV-Filter enthaltende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes oder Lotionen verwendet, die auf der Haut weitgehend transparent und angenehm in der Anwendung sind.

**[0003]** Als UV-Filter enthalten sie eine oder mehrere organische Verbindungen, die im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 400 nm absorbieren: UVB- (290 bis 320 nm); UVA-Strahlung (320 bis 400 nm).

**[0004]** Die energiereichere UVB-Strahlung verursacht die typischen Sonnenbrandsymptome und ist auch verantwortlich für die Unterdrückung der Immunabwehr, während die tiefer in die Hautschichten eindringende UVA-Strahlung die vorzeitige Alterung der Haut verursacht. Da das Zusammenwirken beider Strahlungsarten das Entstehen von lichtbedingten Hauterkrankungen, wie zum Beispiel Hautkrebs, begünstigen soll, begann daher frühzeitig die Suche nach Möglichkeiten, den bereits erzielten UV-Schutz nochmals signifikant zu verbessern.

**[0005]** Es ist bekannt, daß mikrofeine (ultrafeine) Pigmente auf Basis von Metalloxiden UV-Strahlung streuen, reflektieren und absorbieren können. Daher stellen sie eine effektive Ergänzung der organischen UV-Filter in Sonnenschutzmitteln dar.

**[0006]** So wird zum Beispiel mikrofeines Titandioxid in kosmetischen Formulierungen vielfältig verwendet, da es chemisch inert und toxikologisch unbedenklich ist und weder zu Hautirritationen noch zur Sensibilisierung führt. Neben Titandioxid wird mikrofeines Zinkoxid eingesetzt.

**[0007]** Zinkoxid ist seit langem ein vielverwendeter Wirkstoff in arzneilich wirksamen Dermatika wie Puder, Salben, Cremes und Lotionen. In kosmetischen Produkten findet Zinkoxid wie Titandioxid aufgrund seines Deck- und Aufhellvermögens in dekorativen Mitteln Verwendung. Pigmentäres Zinkoxid hat sich bisher im Sonnenschutz aus den gleichen Gründen nicht, wie das Titandioxid-Pigment, durchgesetzt. Bekanntes Zinkoxid-Pigment deckt Flächen weiß ab. Zinkoxid hat einen relativ hohen Brechungsindex von ca. 2,0. Um transparente Anwendungsformen zu bekommen, müssen wie beim Titandioxid, mikronisierte Zinkoxidteilchen eingesetzt werden. Mikrofeines Zinkoxid hat in der Regel eine Partikelgröße von 10 bis 100 nm und eine spezifische Oberfläche von ca. 10 bis 70 m<sup>2</sup>/g. Seine Wirkung erstreckt sich über den gesamten UV-Bereich, also von den UVA-Strahlen über die UVB Strahlen bis zu UVC. Zinkoxid mit einer relativ scharfen UVA-Absorptionskante bei 370 nm, absorbiert besser im UVA-Bereich als Titandioxid.

**[0008]** Besondere Probleme entstehen, wenn Zinkoxid und Titandioxid in einem Sonnenschutzmittel gleichzeitig eingesetzt werden sollen. Diese Kombination ist durchaus sinnvoll, da Zinkoxid stärker im UVA-Bereich, Titandioxid stärker im UVB absorbiert, und somit eine Breitband-Absorption über den gesamten UV-Bereich erzielt werden könnte. Beide Substanzen haben jedoch unterschiedliche isoelektrische Punkte: TiO<sub>2</sub> ca. 5 bis 6 und ZnO ca. 9,5. Bei einem für kosmetische Produkte typischen pH-Wert zwischen 5 und 7 können gegenteilig geladene Teilchen vorliegen, die sich gegenseitig anziehen und zu einer Agglomeration beziehungsweise Ausflockung führen können. Diese Gefahr besteht vor allem, wenn beide Metalloxide in der Wasserphase vorliegen.

### Aufgabenstellung

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die bestehenden Nachteile bei der gemeinsamen Verwendung von Titandioxid und Zinkoxid zu überwinden und ein Pulver bereitzustellen, welches die Vorteile von Zinkoxid und Titandioxid vereinigt.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte Zink-Titan-Mischoxide, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]:	1–120
C-Gehalt [%]:	0,1–15
ZnO-Gehalt [%]:	1–99*
TiO <sub>2</sub> -Gehalt [%]:	1–99*

\*bezogen auf die geglühte Substanz

**[0011]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Zink-Titan-Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Zink-Titan-Mischoxide mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt.

**[0012]** Die Oberflächenmodifizierung kann man durchführen, indem man die Oxide mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel bei Raumtemperatur besprüht und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h thermisch behandelt.

**[0013]** Eine alternative Methode der Oberflächenmodifizierung der Oxide kann man durchführen, indem man die Oxide mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel in Dampfform behandelt und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 800 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 h thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

**[0014]** Die Oberflächenmodifizierung kann man in beheizbaren Mischern und Trocknern mit Sprüheinrichtungen kontinuierlich oder ansatzweise durchführen. Geeignete Vorrichtungen können zum Beispiel sein: Pflugscharmischer, Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner.

**[0015]** Als Oberflächenmodifizierungsmittel können die folgenden Silanverbindungen eingesetzt werden:

a) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$  und  $(RO)_3Si(C_nH_{2n-1})$

R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 – 20

b) Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$  und  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n-1})$

R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-

R' = Cycloalkyl

n = 1 – 20

x + y = 3

x = 1,2

y = 1,2

c) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$  und  $X_3Si(C_nH_{2n-1})$

X = Cl, Br

n = 1 – 20

d) Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$  und  $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$

X = Cl, Br

R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-

R' = Cycloalkyl

n = 1 – 20

e) Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$  und  $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$

X = Cl, Br

R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-

R' = Cycloalkyl

n = 1 – 20

f) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0,1 – 20

R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,

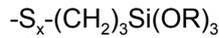
-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

-NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>



-SH

-NR'R''R''' (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H, Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NR'''' R'''' mit R'''' = H, Alkyl und R'''' = H, Alkyl)

g) Organosilane des Typs (R'')<sub>x</sub>(RO)<sub>y</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl

R'' = Alkyl

= Cycloalkyl

x + y = 3

x = 1, 2

y = 1, 2

m = 0, 1 bis 20

R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,

-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

-NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-SH

-NR' R''R''' (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H, Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NR'''' R'''' mit R'''' = H, Alkyl und R'''' = H, Alkyl)

h) Halogenorganosilane des Typs X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

m = 0, 1 – 20

R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

-NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-SH

i) Halogenorganosilane des Typs (R)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0, 1 – 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,

-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

-NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

-SH

j) Halogenorganosilane des Typs (R)<sub>2</sub>X Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl

m = 0, 1 – 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,

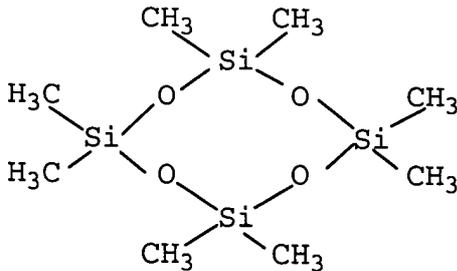
- N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>
- OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>
- NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>
- NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>
- S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>
- SH

k) Silazane des Types R'R<sub>2</sub>Si-N(H)-SiR<sub>2</sub>R'

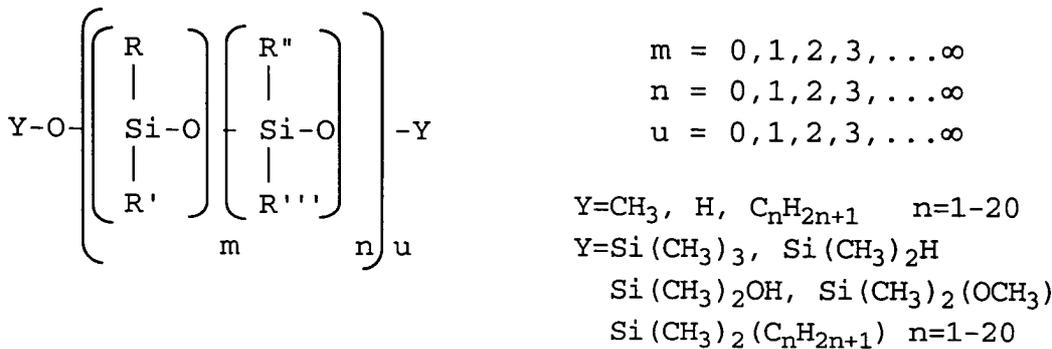
R = Alkyl, Vinyl, Aryl

R' = Alkyl, Vinyl, Aryl

l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle des Types



R = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H  
 R' = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H  
 R'' = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H  
 R''' = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

**[0016]** Bevorzugt können als Oberflächenmodifizierungsmittel folgende Stoffe eingesetzt werden:

Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexamethyldisilazan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Dimethylpolysiloxan, Glycidylxypropyltrimethoxysilan, Glycidylxypropyltriethoxysilan, Nonafluorohexyltrimethoxysilan, Tridecafluorooctyltrimethoxysilan, Tridecafluorooctyltriethoxysilan, Nonafluorohexyltriethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan.

**[0017]** Besonders bevorzugt können Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan und Dimethylpolysiloxane eingesetzt werden.

**[0018]** Als Ausgangsstoff kann ein Pulvergemisch, bestehend aus Zink-Titan-Mischoxidpartikeln, Titanoxidpartikeln und Zinkoxidpartikeln verwendet werden, wobei die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung gemäß der Formel (ZnO)<sub>1-x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mit 0,01 < x < 0,99 aufweisen und aus einem thermischen Prozess erhalten werden und wobei das Pulvergemisch eine Remission aufweist, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.

**[0019]** Die Titandioxid- und die Zinkoxidpartikel können aus thermischen oder pyrogenen Prozessen, Sol-Gel-Prozessen oder Fällungsprozessen stammen.

- [0020]** Lediglich die Zink-Titan-Mischoxidpartikel im Sinne der Erfindung stammen aus einem thermischem Prozess.
- [0021]** Unter einem thermischen Prozess ist zum einen die Überführung von Zink- und Titan-Ausgangsverbindungen bei erhöhten Temperaturen zu verstehen. Zum anderen fallen erfindungsgemäß auch pyrogene Prozesse mit nachfolgender Temperung des Reaktionsgemisches unter den Begriff thermische Prozesse. Unter einem pyrogenen Prozess ist die Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation von Metall- oder Metalloidverbindungen in der Gasphase in einer Flamme, erzeugt durch die Reaktion von einem Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, und Sauerstoff, zu verstehen. Dabei werden zunächst hochdisperse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen und diese sich weiter zu Agglomeraten zusammenlagern können. Die BET-Oberfläche dieser Primärpartikel können in der Regel Werte zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen.
- [0022]** Es ist bekannt, Zink-Titan-Mischoxid nach einem pyrogenen Prozess, wie er in EP-A-1138632 beschrieben wird, herzustellen. Es wurde jedoch gefunden, dass bei den angestrebten hohen Zinkoxidgehalten (>20 Gew.-%) ein uneinheitliches, für kosmetische Zwecke nicht geeignetes Produktgemisch resultiert. Im Sinne der Erfindung kann daher das nach EP-A-1138632 hergestellte Produkt mit einem Zinkoxidgehalt von ca. 20 Gew.-% nicht eingesetzt werden.
- [0023]** Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß zur Erzielung einer Remission, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid, die Zink-Titan-Mischoxidpartikel aus einem thermischen Prozess stammen.
- [0024]** Das erfindungsgemäß einsetzbare Pulvergemisch kann noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthalten, die durch die Ausgangsmaterialien und/oder durch Prozeßverunreinigungen herrühren. Sie sind kleiner 1 Gew.-%, in der Regel sogar kleiner 0,1 Gew.-%.
- [0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Anteil der Zink-Titan-Mischoxidpartikel im Pulvergemisch wenigstens 50 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt kann ein Zink-Titan-Mischoxidanteil von mindestens 80 Gew.-% sein.
- [0026]** Bevorzugterweise können die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung  $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$  mit  $0,05 < x < 0,80$  aufweisen.
- [0027]** Die Zink-Titan-Mischoxidpartikel können amorph oder kristallin sein. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können kristalline Zink-Titan-Mischoxidpartikel sein. Kristallin heißt, daß im Röntgenbeugungsdiagramm definierte Reflexe zu beobachten sind, deren Breite von der Größe der Primärteilchen abhängt.
- [0028]** Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn der isoelektrische Punkt des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches zwischen dem von Zinkoxid und dem von Titandioxid liegt. Der isoelektrische Punkt des Zinkoxides liegt bei ca. 9,2, der von Titandioxid bei ca. 5 bis 6.
- [0029]** Die Titandioxidpartikel des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches können Rutil-, Anatas- und Brookitmodifikationen aufweisen, deren Verhältnis untereinander nicht limitiert ist. Bevorzugt jedoch kann der Anteil der Rutilmodifikation der Titandioxidpartikel des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches, bezogen auf die Summe von Rutil- und Anatasmodifikation, wenigstens 1 % betragen.
- [0030]** Das erfindungsgemäß einsetzbare Pulvergemisch kann in einer bevorzugten Ausführungsform eine BET-Oberfläche aufweisen, die zwischen 1 und 100 m<sup>2</sup>/g liegt. Besonders bevorzugt kann der Bereich zwischen 5 und 40 m<sup>2</sup>/g sein. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.
- [0031]** Der Chlorgehalt des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches kann, wenn erwünscht, kleiner als 500 ppm sein. In besonderen Ausführungsformen kann er kleiner 100 ppm sein.
- [0032]** Es bestehen zwei Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches.
- [0033]** Das erste Verfahren wird durchgeführt, indem man ein Aerosol, welches eine Zinkverbindung enthält, mit einem Gemisch enthaltend eine Titanverbindung, gegebenenfalls ein Inertgas, ein Brenngas und ein freien Sauerstoff enthaltendes Gas in einer Mischkammer eines Brenners, wie er zur Herstellung pyrogener Oxide benutzt wird, homogen mischt, das Gemisch aller Komponenten am Brennermund entzündet, in einem gekühl-

ten Flammrohr verbrennt, danach die erhaltenen Feststoffe von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt, gegebenenfalls reinigt und thermisch behandelt.

**[0034]** Die Zusammensetzung des Pulvergemisches kann durch Änderung der Flammparameter und der thermischen Nachbehandlung variiert werden.

**[0035]** Bevorzugt können die Zink- und Titanverbindung in einem Verhältnis vorliegen, welches das erfindungsgemäß einsetzbare Pulvergemisch zwischen 20 und 95 Gew.-% Zinkoxid enthält.

**[0036]** Als Titanverbindung kann bevorzugt Titan-tetrachlorid eingesetzt werden.

**[0037]** Das Aerosol kann bevorzugt durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosol-generator hergestellt werden.

**[0038]** Das zweite Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemisches wird durchgeführt, indem ein Titandioxidpulver in Gegenwart einer Lösung einer Zinkverbindung dispergiert wird, wobei das Verhältnis von Titandioxid und Zinksalz dem später gewünschten Verhältnis von Titandioxid und Zinkoxid im Endprodukt entspricht, wobei die Mischoxidpartikel getrennt als Titandioxid und Zinkoxid berechnet werden, anschliessend des Lösemittels durch Abdampfen entfernt und der Rückstand thermisch behandelt wird.

**[0039]** Die thermische Behandlung kann bei beiden Verfahren bevorzugt bei Temperaturen von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden erfolgen.

**[0040]** Die Wahl des Zinksalzes bei beiden Verfahren ist nicht beschränkt. Beispielsweise können Zinkchlorid, Zinknitrat und/oder zinkorganische Verbindungen, wie zum Beispiel Zinkacetat eingesetzt werden.

**[0041]** Die Lösung der Zinkverbindung kann in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel erfolgen. Bevorzugt ist eine wässrige Lösung.

**[0042]** Als Titandioxidpulver kann bevorzugt pyrogen hergestelltes Titandioxidpulver, beispielsweise Titandioxid P 25 der Fa. Degussa, eingesetzt werden.

**[0043]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Sonnenschutzmittel, welches das erfindungsgemäße Pulvergemisch in einem Anteil von 0,01 und 25 Gew.-% enthalten. Daneben kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel in Mischungen mit bekannten anorganischen UV-absorbierenden Pigmenten und/oder chemischen UV-Filtern eingesetzt werden.

**[0044]** Als bekannte UV-absorbierende Pigmente können Titandioxide, Zinkoxide, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Ceroxide, Zirkoniumoxide Bariumsulfat oder Gemische davon eingesetzt werden.

**[0045]** Als chemische UV-Filter können alle dem Fachmann bekannten wasser- oder öllöslichen UVA- und UV-B-Filter eingesetzt werden, von denen exemplarisch, jedoch nicht limitierend Sulfonsäurederivate von Benzophenonen und Benzimidazolen Derivate des Dibenzoylmethans, Benzylidencampher und dessen Derivate, Derivate der Zimtsäure und deren Ester, oder Ester der Salizylsäure genannt seien. Ausgewählte Beispiele können sein: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonat Natriumsalz, Dihydroxydimethoxybenzophenon, Dihydroxydimethoxybenzophenon-sulfonat Natriumsalz, Tetrahydroxybenzophenon, p-Aminobenzoessäure, Ethyl-p-aminobenzoat, Glyceryl-p-aminobenzoat, Amyl-p-dimethylaminobenzoat, Octyl-p-dimethylaminobenzoat, Ethyl-p-methoxycinnamat, Isopropyl-p-methoxyzimtsäureester, Octyl-p-methoxyzimtsäureester, 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester, p-Methoxyzimtsäureester Natriumsalz, Glyceryl-di-p-methoxyzimtsäureester mono-2-ethylhexanoat, Octylsalicylat, Phenylsalicylat, Homomenthylsalicylat, Dipropyleneglycolsalicylat, Ethyleneglycolsalicylat, Myristylsalicylat, Methylsalicylat, 4-t-butyl-4-Methoxydibenzoylmethan, und 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol.

**[0046]** Unter diesen sind aufgrund ihres UV-Schutzes und ihrer Hautfreundlichkeit 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester und 4-tert.-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan bevorzugt.

**[0047]** Das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel kann Lösungsmittel wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, sowie kosmetische Öle, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konsistenzregler, wie Carbomere, Cellulose-

derivate, Xanthan-Gum, Wachse, Bentone, pyrogene Kieselsäuren und weitere in Kosmetika übliche Stoffe, wie Vitamine, Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Parfums, enthalten.

**[0048]** Typischerweise kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel als Emulsion (O/W, W/O oder multipel), wässriges oder wässrig-alkoholisches Gel oder Ölgel vorliegen, und in Form von Lotionen, Cremes, Milchsprays, Mousse, als Stift oder in anderen gebräuchlichen Formen hergestellt werden.

**[0049]** Der allgemeine Aufbau von Sonnenschutzmitteln ist darüber hinaus in A. Domsch, „Die kosmetischen Präparate“, Verlag für chemische Industrie (Hrsg. H. Ziolkowsky), 4. Aufl., 1992 oder N.J. Lowe und N.A. Shaat, Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, Marcel Dekker Inc., 1990 beschrieben.

**[0050]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches als Adsorbens für UV-Strahlung.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Zink-Titan-Mischoxide weisen die folgenden Vorteile auf:

In Sonnenschutzformulierungen zeigen die erfindungsgemäßen Zink-Titan-Mischoxide einen höheren Lichtschutzfaktor und eine Breitband-Schutzwirkung im UVA- und UVB-Bereich. Im Vergleich zu Titandioxid und Zinkoxid als Einzelkomponente lassen sie sich außerdem wesentlich leichter formulieren. Weiterhin bewirken sie eine niedrigere Viskosität. Sie verdicken somit weniger und ergeben somit besser applizierbare Sonnenschutzmittel.

#### Ausführungsbeispiel

#### Herstellung der Oxide

**[0052]** Die Remission wird mittels eines Spektrometers mit Remissionskugel, Modell P554 der Fa. Perkin-Elmer bestimmt.

**[0053]** Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66131 bestimmt.

#### Beispiel 1:

**[0054]** Es werden 0,60 kg/h  $TiCl_4$  in einem Verdampfer bei ca. 150°C verflüchtigt und der Dampf mittels 0,14  $Nm^3/h$  Stickstoff in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort wird der Gasstrom mit 1,4  $Nm^3/h$  Wasserstoff und 2,0  $Nm^3/h$  getrockneter Luft gemischt und durch den Brennermund der Flamme zugeführt.

**[0055]** Der Brenner besteht aus zwei konzentrischen Rohren, in deren Mitte sich zusätzlich eine Zweistoffdüse zur Vernebelung von Flüssigkeiten mittels eines Gasstromes befindet, die auf der Höhe des Brennermundes endet.

**[0056]** Durch das äußere Rohr des Brenners wird als Mantelgas 0,2  $Nm^3/h$  Wasserstoff zugeführt. Durch das Flüssigkeitsrohr der Zweistoffdüse (Innendurchmesser 0,2 mm) werden mittels einer Zahnradschleuse 330 ml/h einer wässrigen Zinkacetat-Lösung (400 g/l) gepumpt, die mittels 550 l/h Luft vernebelt werden. Gase und vernebelte Flüssigkeit werden in der Reaktionskammer verbrannt und in einer anschließenden Koagulationsstrecke auf ca. 110°C abgekühlt. Das entstandene Pulver wird anschließend in einem Filter abgeschieden. In einem anschließenden Temperschritt bei 600°C bei einer Dauer von 40 Minuten wird das erfindungsgemäß einsetzbare Pulvergemisch erhalten.

**[0057]** Die Röntgenbeugungs-Analyse des Pulvergemisches vor dem Tempern zeigt, daß eine Mischung aus Titandioxid und Zinkoxychlorid ( $Zn_2OCl_2$ ) vorliegt. Die Röntgenbeugungs-Analyse nach dem Tempern zeigt eine Mischung aus Zink-Titan-Mischoxid, Titandioxid, Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 40  $m^2/g$ , einem pH-Wert (4 prozentige, wässrige Dispersion) von 6,45, einer Schüttdichte von 290 g/l und einer Stampfdichte von 340 g/l. Die Remission dieses Pulvergemisches ist in [Fig. 1](#) wiedergegeben.

**[0058]** Das Titandioxid weist vor dem Tempern ein Rutil/Anatas-Verhältnis von 30:70, nach dem Tempern eines von 45:55 auf.

## Beispiel 2A:

**[0059]** Pyrogen hergestelltes Titandioxid (P25, Fa. Degussa) werden mittels eines Laborrührers in einer Zinknitratlösung in 100 ml Wasser dispergiert. Anschliessend wird das Wasser bei 90°C entfernt und der Rückstand bei 550°C über einen Zeitraum von 3 Stunden behandelt. Anschließend erfolgt eine Temperaturbehandlung bei 550°C für 3 h.

**[0060]** Tabelle 1 gibt die eingesetzten Mengen und die erhaltenen physikalisch-chemischen Werte der Beispiele 2A–D wieder. Die angegebenen Werte für TiO<sub>2</sub> und ZnO werden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse ermittelt und beinhalten Zink-Titan-Mischoxid. Die Röntgenbeugungs-Analyse zeigt, daß eine Mischung aus Zink-Titan-Mischoxid, Titandioxid, Zinkoxid vorliegt.

**[0061]** [Fig. 1](#) zeigt die Remission (in %) der Pulver aus Beispiel 1 (gekennzeichnet mit I) und Beispiel 2C (II) im Vergleich mit einem pyrogen hergestellten Titandioxid (P25, Fa.

**[0062]** Degussa, III) und einem Zinkoxid (Nanox 100, Fa. Elementis, IV) in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

**[0063]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvergemische (I) und (II) zeigen eine Remission, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid, und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.

Tabelle 1: Eingesetzte Mengen und physikalisch-chemische Werte der Beispiele 2A–D

Beispiel	Ausgangssubstanzen		Produkt			
	TiO <sub>2</sub>	Zink-Salz	TiO <sub>2</sub>	ZnO	BET	
	g	g	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[m <sup>2</sup> /g]	
<b>2-A</b>	10	ZnCl <sub>2</sub>	5	87,7	12,3	25
<b>2-B</b>	5	ZnNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	10	68,8	31,2	19
<b>2-C</b>	5	ZnNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	30	33,5	66,5	14
<b>2-D</b>	5	ZnNO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	50	22,6	77,4	8

(\*) als Hexahydrat

**[0064]** Das Pulvergemisch aus Beispiel 2-C weist einen isoelektrischen Punkt von 8,3 auf.

## Herstellung der Produkte

**[0065]** Die Oxide, beziehungsweise das Pulvergemisch gemäß Tabelle 1, werden zur Oberflächenmodifizierung in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel besprüht.

**[0066]** Nachdem das Sprühen beendet ist, kann noch 15 bis 30 min nachgemischt und anschließend 1 bis 4 h bei 50 bis 400 °C getempert werden. Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Silanisierungsmittel kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

Tabelle 2: Herstellung der oberflächenmodifizierten Oxide

Beispiel	Oxid	Oberflächen- modifizierungs- mittel	Teile OM*/ 100 Teile Oxid	Teile H <sub>2</sub> O/ 100 Teile Oxid	Temper- temperatur [°C]	Temper- zeit [h]
1	2-A	A	2	-	120	2
2	2-A	A	2	0,2	120	2
3	2-A	A	2	0,2**	120	2
4	2-A	B	3	-	120	2
5	2-A	C	2,5	-	350	2
6	2-B	A	1,5	-	120	2
7	2-B	C	2	-	350	2
8	2-C	A	1,5	-	120	2
9	2-C	B	2	-	120	2
10	2-C	C	2	-	350	2
11	2-D	A	1	-	120	2
12	2-D	C	1,5	-	350	2

\* OM = Oberflächenmodifizierungsmittel

\*\* anstelle von H<sub>2</sub>O wurde 0,001n HCl eingesetzt

Oberflächenmodifizierungsmittel:

A = Octyltrimethoxysilan

B = Hexadecyltrimethoxysilan

C = Dimethylpolysiloxan

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Daten der oberflächenmodifizierten Oxide

Beispiel	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	C-Gehalt [%]
1	23	0,6
2	22	0,7
3	22	0,7
4	22	0,9
5	22	0,5
6	17	0,5
7	17	0,4
8	13	0,4
9	12	0,5
10	12	0,4
11	7	0,2
12	7	0,2

## Herstellung von Sonnenschutzformulierungen

## Beispiele

## Formulierung 1: W/O-Sonnenschutzformulierung mit SPF 4-10

Phase	Bestandteile	INCI-Name	%
A	Isolan GI 34 (Degussa, Goldschmidt)	Polyglyceryl-3 Isostearate	3,00
	Ricinus Oil	Ricinus Communis	1,20
	Tegosoft Liquid (Degussa, Goldschmidt)	Cetearyl Ethylhexanoate	5,00
	Glycerin 86 %	Glycerin	3,00
B	Paracera W 80		1,80
	Isohexadecan	Isohexadecane	5,00
C	Mikropigment aus Beispiel 6 - 10 bzw. Vergleichsbeispiel 1 - 3	Titanium Dioxide und / oder Zinc Oxide	4,00
D	Magnesium Sulfate		0,5
	Water demin.	Water	66,5

**[0067]** Die Bestandteile der Phase werden gemischt und unter Rühren auf 70 °C erwärmt. Phase B wird bei 80 °C aufgeschmolzen und unter Rühren zu Phase A gegeben. Ebenfalls unter Rühren wird dann das Mikropigment (Phase C) zugesetzt und fünf Minuten mit einem Ultra-Turrax-Rührer dispergiert. Anschließend wird die auf 70 °C erwärmte Phase D den kombinierten Phasen A, B und C unter Rühren zugesetzt, und diese Mischung für weitere 10 Minuten mit einem Ultra-Turrax-Rührer homogenisiert. Unter Rühren läßt man auf Raumtemperaturen abkühlen.

## Formulierung 2: W/O-Sonnenschutzformulierung mit hohem SPF

Phase	Bestandteil	INCI-Name	%
A	ABIL <sup>®</sup> EM 90 (Degussa, Goldschmidt)	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	3,00
	Isohexadecan (BASF)	Isohexadecane	6,25
	Cosmacol (Condea Chemie, Germany)	Tridecyl Salicylate	
	Uvinul <sup>®</sup> MC 80 (BASF)	Ethylhexyl Methoxycinnamate	8,50
	Uvinul <sup>®</sup> N 539 (BASF)	Octocrylen	2,00
	Uvinul <sup>®</sup> MBC 95 (BASF)	4-Methylbenzylidin Camphor	2,00
	Vitamin E Acetate (BASF)	Tocopheryl Acetate	1,00
B	Mikropigment aus Beispiel 6 - 10 bzw. den Vergleichsbeispiel 1 - 3	Titanium Dioxide und / oder Zinc Oxide	5,00
C	Glycerin 87 % (BASF)	Glycerin	4,00
	D-Panthenol 75 W (BASF)	Panthenol	1,50
	Sodium Ascorbyl Phosphate (BASF)	Sodium Ascorbyl Phosphate	0,10
	Sodium Chloride (BASF)	Sodium Chloride	1,00
	Water demin.	Water	55,65

**[0068]** Durchführung: Die Bestandteile der Phase A werden gemischt und auf ca. 60 °C erhitzt. Unter Rühren wird das Mikropigment (Phase B) zugesetzt und fünf Minuten dispergiert (Ultra-Turrax). Anschließend wird Phase C in die kombinierten Phasen A und B gerührt und 10 Minuten mit einem Ultra-Turrax-Rührer homogenisiert. Unter Rühren läßt man auf Raumtemperaturen abkühlen.

Für die Formulierungen 1 und 2 verwendete Mikropigmente

Mikropigment	INCI-Name	Mikropigment-Gehalt	Verhalten gegenüber Wasser
Beispiel 6	Titanium Dioxide (and) Zinc Oxide (and) Trimethoxycaprylsilane	ca. 68 Gew.-% TiO <sub>2</sub> und ca. 31 Gew.-% ZnO	hydrophob
Beispiel 7	Titanium Dioxide (and) Zinc Oxide (and) Dimethicon	ca. 68 Gew.-% TiO <sub>2</sub> und ca. 31 Gew.-% ZnO	hydrophob
Vergleichsbeispiel 1 AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> T 805 (Degussa)	Trimethoxycaprylsilane (and) Titanium Dioxide	ca. 95 Gew.-% TiO <sub>2</sub>	hydrophob
Vergleichsbeispiel 2 UV-Titan M160	Titanium Dioxide (and) Alumina (and) Stearic Acid	ca. 77 Gew.-% ZnO	hydrophob
Beispiel 8	Zinc Oxide (and) Titanium Dioxide (and) Trimethoxycaprylsilane	ca. 33 Gew.-% TiO <sub>2</sub> und ca. 66.0 Gew.-% ZnO	hydrophob
Beispiel 9	Zinc Oxide (and) Titanium Dioxide (and) Trimethoxycetyl silane	ca. 33 Gew.-% TiO <sub>2</sub> und ca. 66.0 Gew.-% ZnO	hydrophob
Beispiel 10	Zinc Oxide (and) Titanium Dioxide (and) Dimethicon	ca. 33 Gew.-% TiO <sub>2</sub> und ca. 66.0 Gew.-% ZnO	hydrophob
Vergleichsbeispiel 3 Z-COTE HP1 (BASF)	Zinc Oxide (and) Dimethicone	ca. 98 Gew.-% ZnO	hydrophob

**[0069]** Charakterisierung der Sonnenschutz-Formulierungen Alle Formulierungen waren nach drei Monaten Lagerung bei 45°C stabil, eine Phasentrennung war nicht aufgetreten.

**[0070]** Die in-vitro-Lichtschutzfaktoren wurden nach der Methode von Tronnier und Kockott bestimmt (Kockott, D.: In-vitro-Bewertungen von Sonnenschutzmitteln, Kosmetische Medizin 19, 290–293 (1998); Tronnier H., Kockott D., Meick, B. Hani, N., Heinrich, U., Parfümerie und Kosmetik 5, 326–329 (1996). Dazu wurden die Formulierung auf einem aufgerauhten Polymethylmethacrylat-Objekträger in einer Schichtdicke von 1 mg/cm<sup>2</sup> aufgetragen. Die Probe wurde 15 Minuten an Luft stehenlassen und anschließend mit einer 180-W-Xe-non-Lampe mit Reflektor für insgesamt 12 Minuten bestrahlt. Die Messung wurde insgesamt zweimal wiederholt und der Mittelwert angegeben.

**[0071]** Die Viskosität wurde mit einem Rheometer der Firma Brookfield bestimmt (Spindel RDV VII+; 10 min<sup>-1</sup>).

## Ergebnisse

Mikropigment	in-vitro-SPF		Viskosität (mPa s)	
	Formu- lierung 1	Formu- lierung 2	Formu- lierung 1	Formu- lierung 2
Beispiel 6	10,1	28,3	15 600	22 000
Beispiel 7	9,3	27,9	14 900	22 000
Vergleichs- beispiel 1 AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> T 805 (Degussa)	8,2	25,1	17 300	24 000
Vergleichs- beispiel 2 UV-Titan M160	8,0	25,0	18 000	25 000
Beispiel 8	6,3	22,2	14 900	21 000
Beispiel 9	6,1	23,7	15 000	21 500
Beispiel 10	6,5	24,1	16 100	20 900
Vergleichs- beispiel 3 Z-COTE HP1 (BASF)	4,1	20,1	18 900	24 500

**[0072]** Die Untersuchungen zeigen, daß die Titan-Zink-Mischoxide mit hohem Titandioxid-Gehalt (Beispiele 6 und 7) Formulierungen mit einem höheren in-vitro-SPF liefern als die kommerziellen Titandioxid-UV-Filter (Vergleichsbeispiele 1 und 2). Ebenso weisen die Formulierungen mit den Titan-Zink-Mischoxiden mit hohem Zinkoxid-Gehalt (Beispiele 8 bis 10) einen höheren in-vitro-SPF auf als die mit den kommerziellen Vergleichsbeispiel 3 hergestellte Formulierung.

**[0073]** Außerdem haben alle Formulierungen mit Mikropigmenten aus den Beispielen 6 bis 10 eine niedrigere Viskosität als die mit den Vergleichsbeispielen hergestellten Formulierungen. Die erfindungsgemäßen Mikropigmente verdicken die Formulierungen demnach weniger als die kommerziellen Vergleichsbeispiele und ergeben somit besser applizierbare Sonnenschutzmittel.

### Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte Zink-Titan-Mischoxide, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]:	1-120
C-Gehalt [%]:	0,1-15
ZnO-Gehalt [%]:	1-99*
TiO <sub>2</sub> -Gehalt [%]:	1-99*

\*bezogen auf die geglühte Substanz

2. Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Zink-Titan-Mischoxide gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zink-Titan-Mischoxide mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt.

3. Verwendung der oberflächenmodifizierten Zink-Titan-Mischoxide als Adsorben für UV-Strahlung.

4. Sonnenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oberflächenmodifizierten Zink-Titan-Mischoxide gemäß Anspruch 1 enthalten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

