

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01811780.5

C09C 1/36

C01G 23/053

A61K 7/42

C08K 9/02

C01B 13/14

C01B 13/36

C08K 9/04

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231543C

[22] 申请日 2001.6.25 [21] 申请号 01811780.5

[30] 优先权

[32] 2000.6.26 [33] GB [31] 0015381.7

[86] 国际申请 PCT/GB2001/002781 2001.6.25

[87] 国际公布 WO2002/000797 英 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.26

[71] 专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 G·P·德兰斯菲尔德 S·库特

P·L·利思

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 颗粒金属氧化物

[57] 摘要

一种颗粒金属氧化物，其初级颗粒的平均长度范围为 50 - 90nm，初级颗粒的平均宽度范围为 5 - 20nm，其二次颗粒的中值体积颗粒直径小于 45nm。该金属氧化物可用于防晒产品，该产品同时具有有效的紫外保护性能及改进的透明度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种颗粒金属氧化物，其中初级颗粒的平均长度范围为50-90nm，初级颗粒的平均宽度范围为5-20nm，而二次颗粒的中值颗粒体积直径小于45nm。

2. 权利要求1的金属氧化物，其中的初级颗粒的平均长度范围为55-85nm，平均宽度范围为8-19nm。

3. 权利要求1或2的金属氧化物，其中至少有70%的初级颗粒其长度范围为55-85nm。

4. 权利要求3的金属氧化物，其中至少有70%的初级颗粒其长度范围为60-80nm。

5. 权利要求1或2的金属氧化物，其中所述初级颗粒的中值颗粒体积直径范围为25-35nm。

6. 权利要求5的金属氧化物，其中所述初级颗粒的中值颗粒体积直径范围为27-33nm。

7. 权利要求1或2的金属氧化物，其中所述二次颗粒的中值颗粒体积直径范围为30-40nm。

8. 权利要求1或2的金属氧化物，其中所述二次颗粒的中值颗粒体积直径范围为32-38nm。

9. 权利要求1或2的金属氧化物，其中不超过16%体积的二次颗粒其体积直径小于20nm。

10. 权利要求9的金属氧化物，其中不超过16%体积的二次颗粒其体积直径小于24nm。

11. 权利要求1或2的金属氧化物，其中超过84%体积的二次颗粒其体积直径小于70nm。

12. 权利要求11的金属氧化物，其中超过84%体积的二次颗粒其体积直径小于60nm。

13. 权利要求12的金属氧化物，其中超过84%体积的二次颗粒其体积直径小于50nm。

14. 权利要求 1 或 2 的金属氧化物, 其中在所述二次颗粒中存在的初级颗粒的平均个数范围为 1.3-3。

15. 权利要求 1 或 2 的金属氧化物, 其中所述颗粒是疏水性的。

16. 权利要求 15 的金属氧化物, 其中所述颗粒含有有机疏水性涂层。

17. 权利要求 1 或 2 的金属氧化物, 其中所述颗粒含有:

(i) 在 65%-95%重量范围内的二氧化钛,

(ii) 在 2%-12%重量范围内的无机涂层, 以及

(iii) 在 4%-18%重量范围内的有机涂层,

所有这些都是以颗粒的总重量为基准的。

18. 权利要求 1 或 2 的颗粒金属氧化物, 其中初级颗粒的平均长度范围为 55-85nm, 初级颗粒的平均宽度范围为 8-19nm, 并且至少有 70%的初级颗粒其长度范围为 55-85nm。

19. 权利要求 1 或 2 的颗粒金属氧化物, 其在 524nm 的消光系数 E_{524} 的范围为 0.2-0.7 1/g/cm, 在 450nm 的消光系数 E_{450} 的范围为 0.5-1.5 1/g/cm, 在 360nm 的消光系数 E_{360} 的范围为 5-8 1/g/cm, 在 308nm 的消光系数 E_{308} 的范围为 40-60 1/g/cm, 最大消光系数 $E(\max)$ 范围为 45-75 1/g/cm, 以及 $\lambda(\max)$ 的范围为 260-290nm。

20. 权利要求 1 或 2 的金属氧化物, 其光灰度指数的范围为 1-10。

21. 一种在分散介质中含有金属氧化物颗粒的分散体, 其中所述金属氧化物颗粒的初级颗粒的平均长度范围为 50-90nm, 平均宽度范围为 5-20nm, 而其二次颗粒的中值颗粒体积直径小于 45nm。

22. 权利要求 21 的分散体, 它含有有机介质和至少 35%重量的金属氧化物颗粒。

23. 权利要求 21 的分散体, 它含有含水介质和至少 35%重量的金属氧化物颗粒。

24. 一种防晒产品, 它含有前述权利要求 1-20 中任意一项所定义的金屬氧化物。

25. 权利要求 24 的防晒产品, 当将其涂到皮肤上时它是透明的,

并且其白度的改变量 ΔL 的范围为 0.5-2.5。

26. 权利要求 24 或 25 的防晒产品，其白度指数范围为 10%-80%。

27. 权利要求 1-20 中任意一项所定义的金属氧化物在制备白度降低的防晒产品中的应用。

颗粒金属氧化物

发明领域

本发明涉及颗粒金属氧化物、金属氧化物分散体，以及其在防晒产品中的应用。

背景

金属氧化物如二氧化钛、氧化锌和氧化铁，已经在防晒、塑料薄膜和树脂等应用中被用作紫外光的衰减剂。由于对紫外光与皮肤癌之间联系的认识增强，因此对平日的护肤和化妆品来说，对其紫外光保护的需求增强。不幸的是，现存的可商购得到的金属氧化物产品，如二氧化钛，当应用在皮肤上时，不够透明，并会产生令人难以接受的增白效果。因此需要一种具有改进的透明度、降低的增白效果，并能提供广谱紫外光保护的金属氧化物。

现有技术综述

GB-2206339-A 涉及一种二氧化钛颗粒的油分散体，其二氧化钛颗粒的粒度范围为 0.01-0.15 微米。

GB-2205088-A 公开了一种具有氧化铝和氧化硅涂层的二氧化钛针状颗粒。

GB-2226018-A 涉及一种含有丙烯酸分散剂的二氧化钛针状颗粒的水溶液分散体。

发明概述

令人惊讶地，我们现在发现了一种改进的金属氧化物，它能够克服或明显降低至少一种上述问题。

因而，本发明提供一种颗粒金属氧化物，其初级颗粒的平均长度范围为 50-90nm，初级颗粒的平均宽度范围为 5-20nm，其二次颗粒的中值颗粒体积直径小于 45nm。

本发明还提供一种含有在分散介质中的金属氧化物颗粒的分散

体, 其中初级颗粒的平均长度范围为 50-90nm, 初级颗粒的平均宽度范围为 5-20nm, 其二次颗粒的中值颗粒体积直径小于 45nm。

本发明进一步提供一种颗粒金属氧化物, 其中初级颗粒的平均长度范围为 55-85nm, 初级颗粒的平均宽度范围为 8-19nm, 并且至少有 70%的初级颗粒其长度范围为 55-85nm。

本发明进一步提供一种颗粒金属氧化物, 任选为疏水性的, 其在 524nm 的消光系数(E_{524})范围为 0.2-0.7 l/g/cm, 在 450nm 的消光系数(E_{450})范围为 0.5-1.5 l/g/cm, 在 360nm 的消光系数(E_{360})范围为 4-8 l/g/cm, 在 308nm 的消光系数(E_{308})范围为 40-60 l/g/cm, 最大消光系数 $E(\max)$ 范围为 50-70 l/g/cm, $\lambda(\max)$ 范围为 270-290nm。

本发明进一步提供一种含有本文所定义的金属氧化物或分散体的防晒产品。

本发明进一步提供了本文所定义的金属氧化物或分散体在生产白度降低的防晒产品中的应用。

用于本发明的金属氧化物优选包括钛、锌或铁的氧化物, 最优选的金属氧化物为二氧化钛。

优选的二氧化钛颗粒含有锐钛矿和/或金红石晶体形式。二氧化钛颗粒优选主要含有金红石, 进一步优选为大于 60%, 特别是大于 70%, 更特别是大于 80%重量的金红石。二氧化钛颗粒优选含有 0.01-5%, 更优选为 0.1-2%, 特别是 0.2-0.5%重量的锐钛矿。另外, 二氧化钛颗粒优选含有少于 40%, 更优选为少于 30%, 特别是少于 25%重量的无定形二氧化钛。基本颗粒可以应用标准方法来制备, 如利用氯化物法、硫化物法、或水解适当的钛化合物如氧代二氯化钛(oxydichloride)或有机或无机钛酸盐、或氧化可氧化的钛化合物如在气态下。二氧化钛颗粒优选通过水解钛化合物来制备, 具体是氧代二氯化钛。

单个或初级金属氧化物颗粒优选为针状, 并且具有长轴(最大尺寸或长度)和短轴(最小尺寸或宽度)。颗粒的第三轴(或高度)优选与其宽度具有相近的尺寸。初级颗粒的粒度适合于用电子显微镜来测量。可以通过测量选自摄影图像的填充粒子(filler particle)的长度和宽

度来确定颗粒粒度，其中摄影图像是利用透射式电子显微镜得到的。发本文所述，平均值可以通过至少 300 个颗粒的测量值来确定。

初级金属氧化物颗粒的数均平均长度范围为 50-90nm，优选为 55-85nm，进一步优选为 60-80nm，特别优选为 65-77nm，尤其优选为 69-73nm。颗粒的数均平均宽度范围为 5-20nm，优选为 8-19nm，进一步优选为 10-18nm，特别优选为 12-17nm，尤其优选为 14-16nm。

初级金属氧化物颗粒的粒度分布对其最终的产品，如含有金属氧化物的防晒产品的性能也有很大的影响。在本发明的一个优选实施方案中，合适为至少 40%，优选为至少 50%，进一步优选为至少 60%，特别优选为至少 70%，尤其优选为至少 80%个数的颗粒，其长度在上述优选的平均长度范围内。另外，合适为至少 40%，优选为至少 50%，进一步优选为至少 60%，特别优选为至少 70%，尤其优选为至少 80%个数的颗粒，其宽度在上述优选的平均宽度范围内。

初级金属氧化物颗粒的平均纵横比 $d_1:d_2$ (其中 d_1 和 d_2 分别为颗粒的长度和宽度) 优选在 2.0-8.0 : 1 范围内，更优选为 3.0-6.5 : 1，特别优选为 4.0-6.0 : 1，尤其优选为 4.5-5.5:1。

初级金属氧化物颗粒，其中值体积颗粒直径(对应所有颗粒体积 50%的当量球直径，其值由涉及体积%与颗粒直径的累积分布曲线上读出，经常用 " $D(v, 0.5)$ " 值表示) 优选为 25-35nm，进一步优选为 27-33nm，特别优选为 28-32nm，尤其优选为 29-31nm，其颗粒直径如本文所述测量。

在本发明的一个实施方案中，初级金属氧化物颗粒聚集形成二次颗粒簇或聚团，该二次颗粒含有大量的金属氧化物初级颗粒。初级金属氧化物颗粒的聚集过程可以在金属氧化物的实际合成过程和/或随后的处理过程中发生。按照本发明，在二次颗粒中存在的初级金属氧化物颗粒的平均个数的合适范围为 1-10，优选为 1.05-8，进一步优选为 1.1-5，特别优选为 1.3-3，尤其优选为 1.4-2.0。因此，在统计上至少有一些二次颗粒可能仅包含一个初级颗粒，即有一些初级颗粒同时也是二次颗粒。如本文所述，术语“二次”颗粒在一定程度上仅用

作一个标志, 用来指应用特定技术所获得的粒度结果。

本发明的颗粒金属氧化物, 其二次颗粒的中值体积颗粒直径(对应所有颗粒体积 50%的当量球直径, 其值由涉及体积%与颗粒直径的累积分布曲线上读出, 经常用 “ $D(v, 0.5)$ ”值表示)小于 45nm, 优选范围为 30-40nm, 进一步优选为 32-38nm, 特别优选为 33-37nm, 尤其优选为 34-36nm, 其颗粒直径如本文所述测量。

二次金属氧化物颗粒的粒度分布对得到具有所需特性的防晒产品来说, 也是一个重要参数。金属氧化物颗粒优选有不超过 16%体积的颗粒, 其体积直径小于 20nm, 进一步优选小于 24nm, 特别优选小于 28nm, 尤其优选小于 32nm。另外金属氧化物颗粒优选有超过 84%体积的颗粒, 其体积直径小于 70nm, 进一步优选小于 60nm, 特别优选小于 50nm, 尤其优选小于 40nm。

优选的是没有二次金属氧化物颗粒的实际粒度超过 150nm。超过这一粒度的颗粒可以应用本领域已知的研磨方法将之去除。然而, 研磨操作并不总能成功地将所有超过所选粒度的颗粒清除掉。因此实际上, 95%, 优选 99%体积颗粒的粒度不应超过 150nm。

本文中描述的二次金属氧化物颗粒的粒度可以应用电子显微镜、Coulter 颗粒计数器、沉降分析以及静态或动态光散射来测量。基于沉降分析的技术是优选的。颗粒的中值粒度可以通过绘制累积分布曲线并测定第 50 个百分点来确定, 该曲线表示所有低于所选粒度的颗粒体积的百分数。二次金属氧化物颗粒的颗粒体积直径的中值适合应用 Brookhaven 粒度仪 (particle sizer), 如本文所述。

在本发明一个特别优选的实施方案中, 金属氧化物颗粒的 BET 比表面积(按本文所述进行测量)大于 40, 更优选为 50-100, 特别优选为 60-90, 尤其优选为 65-70m²/g。

金属氧化物颗粒可以基本上为纯金属氧化物, 但是在本发明的一种实施方案中, 颗粒具有无机涂层。例如, 金属氧化物颗粒如二氧化钛, 可以涂有其它元素的氧化物, 如铝、锆或硅的氧化物, 或其混合物如在 GB-2205088-A 中所公开的氧化铝和氧化硅, 这里作为参考结合

了该文献所教导的内容。无机涂层的优选用量范围为 2%-25%，进一步优选为 4%-20%，特别优选为 5%-15%，尤其优选为 8%-12%重量，针对金属氧化物核心颗粒的重量进行计算。无机涂层可以采用本领域中已知的技术进行涂覆。典型的方法包括在无机元素的可溶性盐存在时形成金属氧化物颗粒的水分散体，其中无机元素的氧化物将形成涂层。分散体通常是酸性或碱性的，这取决于所选盐的性质，通过加入适当的酸或碱调节分散体的 pH 值，从而实现无机氧化物的沉淀。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，金属氧化物颗粒被涂覆以使它们具有疏水性。合适的涂覆材料为疏水性的，优选为有机物，包括脂肪酸，优选的脂肪酸含有 10-20 个碳原子，例如月桂酸、硬脂酸和异硬脂酸，上述脂肪酸的盐如钠盐和铝盐，脂肪醇如十八烷醇，以及聚硅氧烷如聚二甲基硅氧烷和取代的聚二甲基硅氧烷，以及活性硅氧烷如甲基氢硅氧烷及其聚合物与共聚物。硬脂酸和/或其盐是特别优选的。可以采用任何传统方法涂覆有机涂层。典型地，金属氧化物颗粒在水中分散并加热到 50℃-80℃ 的温度。然后通过向分散体中加入脂肪酸的盐(如硬脂酸钠)，并随后加入酸使得脂肪酸沉积于金属氧化物颗粒上。另外一种方法是将金属氧化物核心颗粒与疏水材料的有机溶剂溶液混合，然后蒸发溶剂。在本发明的另一种实施方案中，疏水材料可以在制备分散体的过程中，直接加入到分散体中，从而原位形成疏水涂层。通常，颗粒用高达 25%，进一步优选范围为 3%-20%，特别优选为 6%-17%，尤其优选为 10%-15%重量的有机材料，优选为脂肪酸进行处理，基于金属氧化物核心颗粒计算百分含量。

在本发明一个优选的实施方案中，金属氧化物颗粒可以同时利用无机和有机涂层进行涂覆，可以顺序进行或者以混合物的形式进行。优选的是先涂覆无机涂层，优选为氧化铝，然后涂覆有机涂层，优选为脂肪酸和/或其盐。因此，按照本发明优选的金属氧化物颗粒包括：(i)相对于颗粒总重量来说，范围为 60%-98%，进一步优选为 65%-95%，特别优选为 70%-80%，尤其优选为 72%-78%重量的金属氧化物，优选为二氧化钛，(ii)相对于颗粒总重量来说，范围为 0.5%-15%，进一步

优选为 2%-12%，特别优选为 5%-10%，尤其优选为 6%-9%重量的无机涂层，优选为氧化铝，(iii) 相对于颗粒总重量来说，范围为 1%-21%，进一步优选为 4%-18%，特别优选为 7%-15%，尤其优选为 9%-12%重量的有机涂层，优选为脂肪酸和/或其盐。这种金属氧化物颗粒具有惊人的改进了的耐光性和分散性，特别是当分散在合适的有机介质中时。

用于本发明的金属氧化物颗粒具有改进的透明度，如本文所述进行测量，其在 524nm 时消光系数(E_{524})优选小于 2.0，进一步优选的范围为 0.1-1.0，特别优选为 0.2-0.7，尤其优选为 0.3-0.5 l/g/cm。另外，如本文所述进行测量，金属氧化物颗粒在 450nm 时其消光系数(E_{450})优选小于 3.0，进一步优选的范围为 0.1-2.0，特别优选为 0.5-1.5，尤其优选为 0.7-1.0 l/g/cm。

金属氧化物颗粒具有有效的 UV 吸收能力，如本文所述进行测量，其在 360nm 时适当的消光系数(E_{360})大于 3，其优选范围为 4-10，进一步优选为 5-8，特别优选为 5.5-7.5，尤其优选为 6-7 l/g/cm。如本文所述进行测量，金属氧化物颗粒在 308nm 时其消光系数(E_{308})优选为大于 30，进一步优选的范围为 35-65，特别优选为 40-60，尤其优选为 45-55 l/g/cm。

如本文所述进行测量，金属氧化物颗粒的最大消光系数(E_{max})的优选范围为 40-80，进一步优选为 45-75，特别优选为 50-70，尤其优选为 55-65 l/g/cm。如本文所述进行测量，金属氧化物颗粒 λ (max) 的优选范围为 260-290，进一步优选为 265-285，特别优选为 268-280，尤其优选为 270-275nm。

金属氧化物颗粒适合具有降低的白度，如本文所述进行测量，含有该颗粒的防晒产品的白度改变量 ΔL 优选小于 3，进一步优选的范围为 0.5-2.5，特别优选为 1.0-2.0。另外如本文所述进行测量，含有该颗粒的防晒产品的白度指数优选小于 100%，进一步优选为 10%-80%，特别优选为 20%-60%，尤其优选为 30%-50%。

金属氧化物颗粒适合具有降低的光灰度(photogreying)，按本文所述进行测量，其光灰度指数优选小于 15，进一步优选为 1-10，特别

优选为 2-7，尤其优选为 3-5。

按照本发明的金属氧化物颗粒可以为自由流动的粉末形式。如本文所述，具有所需二次金属氧化物颗粒粒度的粉末可以应用本领域已知的研磨方法制备。金属氧化物的最终研磨阶段适合于在干燥的含气（gas-borne）条件下进行，从而减少聚集。可以应用气流粉碎机，在其中聚集了的金属氧化物粉末连续喷射到狭窄容器内高速流的环境中，而在其中与容器的壁和/或聚集体之间发生多次高能量的碰撞。然后将研磨后的粉末送到旋风分离器和/或袋滤器中进行回收。应用于气流粉碎机的流体可以是任意气体，冷的或热的、或过热的干燥蒸汽。

金属氧化物颗粒可以在任何适当的含水或有机液体介质中形成浆液，或优选形成液体分散体。液体分散体意味着真正的分散，即其中的固体颗粒是稳定的不会聚集。在分散体中的颗粒相对均匀地分散，在静置时不会沉淀析出，但是如果发生了一定程度的沉淀析出，则通过简单的搅拌可以容易地将颗粒再次分散。

化妆上可以接受的材料优选为液体介质。有用的有机介质是液体油，如蔬菜油，例如脂肪酸甘油酯、脂肪酸酯和脂肪醇。优选的有机介质是硅氧烷流体，特别是二烷基硅氧烷的环状低聚物，例如二甲基硅氧烷的环状五聚物，也称为环二甲基硅酮。其它的流体包括二甲基硅氧烷的线性低聚物或具有适当流动性的聚合物，以及苯基三(三甲基硅氧基)硅烷(也称为苯基三甲基硅氧烷)。

合适的有机介质的例子包括鳄梨油、C12-15 烷基苯甲酸酯、C12-15 烷基乙基己酸酯、C12-15 烷基乳酸酯、C12-15 烷基水杨酸酯、C13-14 异链烷烃、C18-36 酸二醇酯、C18-36 酸甘油三酯、辛酸/癸酸甘油酯、辛酸/癸酸甘油三酯、辛酸/癸酸/月桂酸甘油三酯、辛酸/癸酸/亚油酸甘油三酯、辛酸/癸酸/肉豆蔻酸/硬脂酸甘油三酯、辛酸/癸酸/硬脂酸甘油三酯、蓖麻油、蓖麻油-硅酮酯、鲸蜡硬脂基乙基己酸酯、鲸蜡硬脂基异壬酸酯、鲸蜡硬脂基软脂酸酯、鲸蜡硬脂基硬脂酸酯、十六烷基聚二甲基硅氧烷，十六烷基聚二甲基硅氧烷共聚醇、十六烷基乙基己酸酯、十六烷基二醇异硬脂酸酯、十六烷基异壬酸酯、十六烷基乳

酸酯、十六烷基肉豆蔻酸酯、十六烷基油酸酯、十六烷基软脂酸酯、十六烷基蓖麻醇酸酯、十六烷基硬脂酸酯、椰油甘油酯 (cocoglycerides)、椰子油、环二甲基硅酮、环戊基硅氧烷、环丁基硅氧烷 (cyclotetrasiloxane)、癸基异硬脂酸酯、癸基油酸酯、癸基聚葡萄糖苷、二丁基己二酸酯、二乙基己基二聚物二亚油酸酯、二乙基己基苹果酸酯、二异丙基己二酸酯、二异丙基二聚物二亚油酸酯、二异硬脂酰三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯、二异硬脂基己二酸酯、二异硬脂基二聚物二亚油酸酯、二异硬脂基苹果酸酯、二异硬脂基三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯、二月桂酰三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯、二月桂基三羟甲基丙烷甲硅烷氧基硅酸酯、聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷共聚醇、聚二甲基硅氧烷丙基 PG-甜菜碱、聚二甲硅氧烷醇、二甲基异山梨醇、二辛基马来酸酯、二辛基癸基 (dioctylododecyl) 二聚物二亚油酸酯 (dilonoleate)、乙基己基苯甲酸酯、乙基己基椰油酸酯 (cocoate)、乙基己基二甲基 PABA、乙基己基乙基己酸酯、乙基己基羟基硬脂酸酯、乙基己基羟基硬脂酸酯苯甲酸酯、乙基己基异壬酸酯、乙基己基异软脂酸酯、乙基己基异硬脂酸酯、乙基己基月桂酸酯、乙基己基甲氧基肉桂酸酯、乙基己基肉豆蔻酸酯、乙基己基新戊酸酯、乙基己基油酸酯、乙基己基软脂酸酯、乙基己基水杨酸酯、乙基己基硬脂酸酯、甘油基癸酸酯、甘油基辛酸酯、甘油基辛酸酯/癸酸酯、甘油基椰油酸酯、甘油基二月桂酸酯、甘油基二油酸酯、甘油基羟基硬脂酸酯、甘油基异硬脂酸酯、甘油基月桂酸酯、甘油基油酸酯、乙二醇油酸酯、乙二醇蓖麻醇酸酯、向日葵(向日葵杂化物)种子油、向日葵(向日葵)种子油、高水杨酸酯 (homosalate)、异戊基月桂酸酯、异戊基对甲氧基肉桂酸酯、异十六烷基醇、异十六烷基山萘酸酯、异十六烷基乙基己酸酯、异十六烷基异硬脂酸酯、异十六烷基月桂酸酯、异十六烷基亚油酰硬脂酸酯、异十六烷基肉豆蔻酸酯、异十六烷基软脂酸酯、异十六烷基水杨酸酯、异十六烷基硬脂酸酯、异十六烷基硬脂酰硬脂酸酯、异十六烷、异壬基异壬酸酯、异丙基 C12-15-pareth-9 羧酸酯、异丙基异硬脂酸酯、

异丙基羊毛酸酯(lanolate)、异丙基月桂酸酯、异丙基亚油酸酯、异丙基甲氧基肉桂酸酯、异丙基肉豆蔻酸酯、异丙基油酸酯、异丙基软脂酸酯、异丙基 PPG-2-异癸醚(deceth)-7-羧酸酯、异丙基蓖麻醇酸酯、异丙基硬脂酸酯、异硬脂酸、异硬脂基醇、异硬脂基乙基己酸酯、异硬脂基异壬酸酯、异硬脂基异硬脂酸酯、异硬脂基乳酸酯、异硬脂基肉豆蔻酸酯、异硬脂基新戊酸酯、异硬脂基软脂酸酯、异硬脂基硬脂酰硬脂酸酯、霍霍巴油、羊毛脂(羊毛脂油)、马来酸酯大豆油、肉豆蔻基异硬脂酸酯、肉豆蔻基乳酸酯、肉豆蔻基肉豆蔻酸酯、肉豆蔻基新戊酸酯、肉豆蔻基硬脂酸酯、氰双苯丙烯酸辛酯、辛基癸醇、辛基十二烷醇、月见草两年生植物(月见草油)、矿脂(矿物油)、PCA 聚二甲基硅氧烷、季戊四醇四异壬酸酯、季戊四醇四异硬脂酸酯、全氟代聚甲基异丙基醚、鳄梨(鳄梨油)、苯基聚三甲基硅氧烷、PPG-15 硬脂基醚、丙二醇十六烷基聚氧乙烯醚-3 乙酸酯、丙二醇二辛酸酯、丙二醇二辛酸酯/二癸酸酯、丙二醇二壬酸、丙二醇二硬脂酸酯、丙二醇异十六烷基聚氧乙烯醚-3 乙酸酯、丙二醇异硬脂酸酯、丙二醇月桂酸酯、丙二醇蓖麻醇酸酯、丙二醇硬脂酸酯、李属 dulcis(甜杏仁油)、角鲨烷、角鲨烯、甘油三辛酸酯、甘油三辛酰柠檬酸酯、三癸基乙基己酸酯、三癸基新戊酸酯、三癸基硬脂酰硬脂酸酯、三乙基己酸甘油酯、三乙基己基柠檬酸酯、三羟基硬脂酸甘油酯、三异十六烷基柠檬酸酯、三异硬脂酸甘油酯、三异硬脂基柠檬酸酯、三甲氧基丙烷三异硬脂酸酯、三甲基甲硅烷氧基硅酸酯、小麦(vulgare)(麦芽油)、葡萄(葡萄)种子油、以及它们的混合物。

金属氧化物分散体还可以含有一种分散剂从而改善其性能。以金属氧化物颗粒的总重量为基准，分散剂的优选范围为 1%-50%，进一步优选为 3%-30%，特别优选为 5%-20%，尤其优选为 8%-15%。

用于有机介质中的合适分散剂包括取代羧酸、皂坯、和多羟基酸等。典型的分散剂可以是通式为 X.CO.AR 的物质，其中 A 为二价桥基、R 为伯、仲或叔氨基或其与酸的盐、或季铵盐基，X 为聚酯链的基团，它与 -CO- 基一起由通式为 HO-R'-COOH 的羟基羧酸得到。典型的分散剂

的例子是那些基于蓖麻油酸、羟基硬脂酸、氢化蓖麻油脂肪酸的物质，其中除了 12-羟基硬脂酸外还含有少量的硬脂酸和软脂酸。也可以应用以一种或多种聚酯、或羟基羧酸的盐及无羟基的羧酸的盐为基础的分散剂。可以应用各种分子量的化合物。其它合适的分散剂为脂肪酸链烷醇酰胺的单酯和羧酸以及它们的盐。链烷醇酰胺是以乙醇胺、丙醇胺或氨基乙基乙醇胺为基础的。其它分散剂为那些以丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合物或共聚物为基础的物质，例如这些单体的嵌段共聚物。其它具有相似通用形式的分散剂是那些在其组成基团中具有环氧基的物质，如以乙氧基化磷酸脂为基础的物质。分散剂可以是那些商业上称为超分散剂的物质中的一种。

用于含水介质中的合适分散剂包括一种聚合的丙烯酸或其盐。部分或完全中和的盐是可以用的，如碱金属盐和铵盐。分散剂的例子有聚丙烯酸、取代的丙烯酸聚合物、丙烯酸共聚物、聚丙烯酸的钠盐和/或铵盐，以及丙烯酸共聚物的钠盐和/或铵盐。这种分散剂以如下物质为代表：聚丙烯酸自身和其钠盐或铵盐，以及丙烯酸与其它合适单体，如磺酸衍生物如 2-丙烯酰胺基 2-甲基丙烷磺酸的共聚物等。可与丙烯酸或取代丙烯酸聚合的共聚单体也可以是一种含有羧基的物质。通常该分散剂的分子量为 1,000-10,000，并且基本上是直链分子。

本发明的一个令人惊讶的特点在于它可以制备一种分散体，特别是在有机介质中的分散体，该分散体中含有分散体总重量的至少 35%，优选为至少 40%，进一步优选为至少 45%，特别优选为至少 50%，尤其优选为至少 55%，并且通常高达 60%的金属氧化物颗粒。

另外，颗粒金属氧化物可以以水剂或固态和/或半固态分散体的霜膏形式存在。按照本发明，适当的固态或半固态分散体可以含有 50%-90%，优选为 60%-85%重量的颗粒金属氧化物，同时还含有一种或多种本文公开的液体介质，或高分子聚合物材料，如蜡。

本发明的颗粒金属氧化物和分散体可作为制备防晒组合物的成分，特别是乳液形式的防晒组合物。分散体可以进一步含有常规的适合于特定用途的添加剂，例如用于防晒产品的常规化妆品组分。按照

本发明的颗粒金属氧化物在本发明的防晒产品中可以仅提供对紫外光的衰减作用,但其它防晒剂,例如其它金属氧化物和/或其它有机材料也可以添加。例如,本文所述的优选的二氧化钛颗粒可以与现存的可商购获得的二氧化钛和/或氧化锌防晒品混合使用。与本发明的金属氧化物一起使用的合适有机防晒品包括对甲氧基肉桂酸酯、水杨酸酯、对氨基苯甲酸酯、非磺化的二苯酮衍生物、二苯甲酰甲烷的衍生物和2-氰基丙烯酸酯等。有用的有机防晒品的具体例子包括二苯酮-1、二苯酮-2、二苯酮-3、二苯酮-6、二苯酮-8、二苯酮-12、异丙基二苯甲酰甲烷、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷、乙基二羟基丙基 PABA、甘油基 PABA、辛基二甲基 PABA、辛基甲氧基肉桂酸酯、高水杨酸酯(homosalate)、辛基水杨酸酯、辛基三嗪酮、氰双苯丙烯酸辛酯、氰双苯丙烯酸乙酯(etocrylene)、邻氨基苯甲酸薄荷酯、以及4-甲基苯亚甲基2-萘酚。

本发明用以下非限制性的实施例进行描述。

在本说明书中,应用下列测试方法来确定金属氧化物颗粒的某些特性。

1) 初级金属氧化物颗粒的粒度测量

将少量金属氧化物,通常为2mg,用钢抹刀的尖压入约2滴油中一或两分钟。所得的悬浮液用溶剂稀释,然后将一个适用于透射电子显微镜的涂碳格栅用悬浮液湿润,然后在电炉上干燥。在适当精确放大后得到约18cm x 21cm的照片。通常在约2倍直径的间隔内会显示约300-500个晶体。最少为300个初级颗粒用一个透明的尺寸格栅来测定粒度,该尺寸格栅由一行直径逐渐增加的圆环组成,该直径表示球状晶体。在每一个圆环下,画一系列椭圆形轮廓,代表等体积和偏心率逐渐增加的球状体。该基本方法假定正态分布的标准偏差的对数值在1.2-1.6范围内(更宽的晶体粒度分布将需要计数更多的晶体,例如应用数量级1000)。已经发现当引入极少量晶体碎片时,上述分散方法适合于产生几乎所有初级金属氧化物颗粒全部分散的分布。任何剩余的聚团(或二次颗粒)都得到了充分的限定,致使它们以及任何小

的碎片都可以被忽略，从而仅有初级颗粒被包含在计数中。

初级金属氧化物颗粒的平均长度、平均宽度以及长度/宽度尺寸分布均可以由以上的测量计算出来。类似地，初级颗粒的中值颗粒体积直径也可以计算出来。

2) 二次金属氧化物颗粒的中值颗粒体积直径的测量

通过混合 10g 多羟基硬脂酸和 90g 异丙基肉豆蔻酸酯，然后向溶液中加入 100g 金属氧化物，来制备金属氧化物颗粒的分散体。使混合物通过一个水平的球磨机研磨 15 分钟，其应用氧化锆小球作研磨介质，在约 1500 r.p.m 下操作。金属氧化物颗粒的分散体通过与异丙基肉豆蔻酸酯混合而稀释为 30-40g/l。稀释后的试样在离心模式下用 Brookhaven BI-XDC 粒度仪进行分析，测量中值颗粒体积直径。

3) 金属氧化物颗粒的 BET 比表面积

应用 Micromeritics Flowsorb II 2300 测量单点的 BET 比表面积。

4) 白度和白度指数的改变

将防晒组合物涂覆到有光泽的黑板表面上，然后用 No 2K bar 拉伸使之形成湿厚度为 $12\mu\text{m}$ 的薄膜。将薄膜在室温下干燥 10 分钟，然后用 Minolta CR300 色度计测量黑色表面上的涂层的白度 (L_F)。由涂层的白度 (L_F) 减去基底的白度 (L_S) 来计算得到白度的变化 ΔL 。白度指数为白度变化 ΔL 与标准二氧化钛 (=100%) (Tayca MT100(ex Tayca Corporation)) 相比所得的百分数。

5) 光灰度指数

将金属氧化物分散体放置于一个 6cm x 3 cm 的丙烯酸比色皿 (cell) 内 (含有 2cm x 1.5cm 的空间)，比色皿顶部盖有一个载玻片保持气密性，从而确保没有空气泡存在。初始白度 (L_i) 用 Minolta CR300 色度计测量。然后将比色皿放置在一个以 30rpm 旋转的转盘上，用紫外光照射 2 小时 (一个装有 4 个 TL29D、16/09 灯管的紫外灯，安装在离比色皿 12cm 远的地方)，然后测量白度 (L_T)。光灰度指数 $\Delta L = L_i - L_T$ 。

实施例

实施例 1

在一个 3 升的玻璃容器中，在搅拌条件下，使 2 摩尔氧代二氧化钛的酸性溶液与 6 摩尔 NaOH 水溶液反应。初始的反应阶段过后，将反应溶液以约 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热，使其温度增加到 70°C 以上，搅拌继续进行至少 60 分钟。然后向混合物中加入 NaOH 水溶液进行中和，并冷却到 70°C 以下。

向所得的分散体中，加入铝酸钠碱溶液，其量以 TiO_2 重量为基准，相当于 7% 重量的 Al_2O_3 。在加入过程中，温度保持在 70°C 以下。然后升温至超过 70°C ，再搅拌至少 10 分钟。然后加入以 TiO_2 重量为基准相当于 12.5% 重量硬脂酸酯的硬脂酸钠，然后将反应混合物再次搅拌至少 10 分钟。

然后在 30 分钟内加入 36% 的盐酸，中和分散体使其 pH 值为 6.5-7.0。边搅拌边使中和后的浆液老化 15 分钟。然后过滤浆液得到滤饼，然后滤饼用软化水反复洗涤直到滤饼的电导率(当少量试样重新浆液化为 100g/l 时)小于 $500\mu\text{s}$ 。滤饼在烘箱中在 105°C 下干燥 16 小时，然后用锤磨机进行微粉化从而产生二氧化钛颗粒。

通过混合 10g 聚羟基硬脂酸和 90g 异丙基肉豆蔻酸酯制备分散体，然后向该溶液中加入 100g 上面所制备的二氧化钛。然后混合物通过一个水平球磨机研磨 15 分钟，该球磨机以氧化锆小球作为研磨介质，在约 1500r.p.m 下操作。

然后对分散体进行本文所描述的测试步骤，二氧化钛具有以下特性：

初级颗粒：

- (i) 平均长度=71nm,
- (ii) 平均宽度=15.2nm,
- (iii) 平均纵横比=4.7,
- (iv) 长度在 55-85nm 之间的颗粒数=79%,
- (v) $D(v, 0.5)=30\text{nm}$.

二次颗粒：

- (i) $D(v, 0.5)=35\text{nm}$.

- (ii) 16%体积的颗粒其体积直径小于 27nm,
- (iii) 84%体积的颗粒其体积直径小于 46nm,
- (iv) BET 比表面积=70m²/g,
- (v) 光灰度指数=7。

将上面制备的研磨后的二氧化钛分散体试样 (0.1g) 用环己烷 (100ml) 稀释。然后将稀释后的试样进一步用环己烷按照试样: 环己烷的比率为 1: 19 进行稀释。总的稀释比为 1:20,000。

然后将稀释后的试样放置于分光光度计 (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS 分光光度计) 中, 用 1cm 的通路长度, 测量紫外光和可见光的吸光度。由公式 $A=E \cdot c \cdot l$ 计算消光系数, 其中 A=吸光度, E=消光系数, 单位为 1/g/cm, c=浓度, 单位为 g/l, l=通路长度单位为 cm。

结果如下:

<u>E₅₂₄</u>	<u>E₄₅₀</u>	<u>E₃₀₈</u>	<u>E₃₆₀</u>	<u>E (max)</u>	<u>λ (max)</u>
0.4	0.9	43.4	5.6	64.7	273

实施例 2

应用实施例 1 中所制备的二氧化钛分散体, 制备一种防晒组合物, 其组成如下:

%重量百分比

A 相:

Arlacel P135 (ex Uniqema)	2.0
Arlamol HD P135 (ex Uniqema)	5.0
AEC 环二甲基硅酮(五聚物) (ex A&E Connock Ltd)	5.6
霍霍巴油 (ex A&E Connock Ltd)	4.0
Arlamol E (ex Uniqema)	2.4
小烛树蜡 (ex Eggar&Co Chemicals Ltd)	1.0
硬脂酸镁	0.7
前面制备的二氧化钛分散体	12.0

B 相:

尿囊素 (ex Uniqema)	0.2
------------------	-----

Atlas G-2330 (ex Uniqema)	3.0
D-泛醇 (EX Roche Products Ltd)	0.8
硫酸镁	0.7
Aqua(水)	61.6
防腐剂	1.0

将 A 相的组分混合并加热到 75-80℃。将 B 相的组分混合并加热到 75-80℃，然后加入到 A 相中充分混合，然后用 Silverson 搅拌器搅拌 2 分钟。最后混合物在剧烈搅拌下冷却。

对上面的防晒品来说，白度的变化 ΔL 为 1.84，其白度指数为 60%。防晒产品的防晒因子用 Diffey and Robson, J. Soc. Cosmet.Chem. Vol. 40, pp 127-133, 1989 中所描述的体外方法确定，所得的值为 10.7。

实施例 3

重复实施例 1 中的步骤，只是微粉化的二氧化钛颗粒以 100g/l 的浓度，与 9: 1 的异丙基肉豆蔻酸酯/多羟基硬脂酸混合，然后在一个小型砂磨机中用 150 μm 的玻璃珠 (Ballotini Grade II) 研磨。所得到的二氧化钛分散体具有如下的消光系数值：

结果如下：

E_{524}	E_{450}	E_{308}	E_{360}	$E(\text{max})$	$\lambda(\text{max})$
0.2	0.6	41.8	4.7	62.1	274

上述实施例描述了本发明的金属氧化物颗粒、分散体以及防晒产品的改进特性。