



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006100309/15, 10.06.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.06.2004

(30) Конвенционный приоритет:
11.06.2003 GB 0313432.7

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2006

(45) Опубликовано: 20.03.2009 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0535971 A1, 07.04.1993. RU 2162443
C2, 27.01.2001. GB 2226018 A, 20.06.1990. US
5032390 A, 16.07.1991. EP 0535972 A1,
07.04.1993.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
11.01.2006

(86) Заявка РСТ:
GB 2004/002480 (10.06.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/108599 (16.12.2004)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ЛИТ Филип Лоренс (GB)

(73) Патентообладатель(и):

КРОДА ИНТЕРНЭШНЛ ПиЭлСи (GB)

(54) ОКСИД ЦИНКА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в косметической промышленности при изготовлении солнцезащитных средств. Предложена дисперсия, содержащая частицы оксида цинка в дисперсионной среде, где частицы оксида цинка в дисперсии имеют средний объемный диаметр частицы в пределах от 70 до 130 нм, менее 16% по объему частиц имеют объемный диаметр менее чем на 35 нм ниже среднего объемного диаметра частицы и более 84% по объему частиц имеют объемный диаметр менее чем на 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы. Частицы оксида имеют коэффициент поглощения при 524 нм

(E₅₂₄) в пределах от 0,1 до 1,0 л/г/см, коэффициент поглощения при 450 нм (E₄₅₀) в пределах от 0,3 до 2 л/г/см, коэффициент поглощения при 360 нм (E₃₆₀) в пределах от 11 до 20 л/г/см, коэффициент поглощения при 308 нм (E₃₀₈) в пределах от 11 до 20 л/г/см, максимальный коэффициент поглощения E(max) в пределах от 12 до 20 л/г/см и λ(max) в пределах от 363 до 377 нм. Предложенный солнцезащитный продукт содержит указанные частицы оксида цинка или дисперсию. Изобретение позволяет уменьшить отбеливающий эффект и повысить прозрачность солнцезащитных средств, содержащих частицы оксида цинка. 3 н. и 22 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 349 617** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C09C 1/04 (2006.01)

A61K 8/27 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006100309/15, 10.06.2004**

(24) Effective date for property rights: **10.06.2004**

(30) Priority:
11.06.2003 GB 0313432.7

(43) Application published: **27.05.2006**

(45) Date of publication: **20.03.2009 Bull. 8**

(85) Commencement of national phase: **11.01.2006**

(86) PCT application:
GB 2004/002480 (10.06.2004)

(87) PCT publication:
WO 2004/108599 (16.12.2004)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

LIT Filip Lorens (GB)

(73) Proprietor(s):

KRODA INTERNEhShNL PiEhISI (GB)

(54) ZINC OXIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: proposed dispersion contains zinc oxide particles in a dispersion medium, where zinc oxide particles in the dispersion have average volumetric diameter ranging from 70 to 130 nm. Less than 16% of the particles have volumetric diameter below the average value by less than 35 nm, and more than 84% particles have volumetric diameter above the average value by less than 57 nm. The oxide particles have absorption coefficient at 524 nm (E_{524}) between 0.1 and 1.0 l/g/cm, absorption coefficient at 450 nm

(E_{450}) between 0.3 and 2 l/g/cm, absorption coefficient at 360 nm (E_{360}) between 11 and 20 l/g/cm, absorption coefficient at 308 (E_{308}) between 11 and 20 l/g/cm, maximum absorption coefficient $E(\max)$ between 12 and 20 l/g/cm and $\lambda(\max)$ between 363 and 377 nm. The proposed sunscreen product contains the indicated zinc oxide particles or dispersion.

EFFECT: reduced bleaching effect and increased transparency of sun-screens, containing zinc oxide particles.

25 cl, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к оксиду цинка, в частности, в форме дисперсии и к его применению в солнцезащитном продукте.

Предпосылки изобретения

5 Оксид цинка применялся в качестве ослабителя (аттенюатора) ультрафиолетового излучения в косметике и солнцезащитных применениях. Из-за повышенной осведомленности о связи между ультрафиолетовым излучением и раком кожи возросли требования к защите от ультрафиолетового излучения в косметических продуктах и средствах ежедневного ухода за кожей.

10 К сожалению, существующие коммерчески доступные продукты с оксидом цинка являются недостаточно прозрачными и могут иметь неприемлемый отбеливающий эффект при использовании на коже. Существует потребность в оксиде цинка в форме, особенно при использовании в комбинации с диоксидом титана, которая проявляет повышенную прозрачность, уменьшенное отбеливание и обеспечивает широкий спектр защиты от
15 ультрафиолетового излучения.

Обзор уровня техники

EP - 0535971-B относится к масляной дисперсии частиц оксида цинка.

Раскрытие изобретения

В настоящий момент неожиданно был открыт улучшенный оксид цинка, который
20 преодолевает или значительно уменьшает, по меньшей мере, одну из вышеупомянутых проблем.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает дисперсию, содержащую частицы оксида цинка в дисперсионной среде, где частицы оксида цинка в дисперсии имеют (i) средний объемный диаметр частицы в пределах от 70 до 130 нм, (ii) менее 16% по объему
25 частиц имеют объемный диаметр менее 35 нм ниже среднего объемного диаметра частицы, (iii) более 84% по объему частиц имеют объемный диаметр менее 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

Изобретение также предлагает оксид цинка в виде частиц, имеющий распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 70 до 130 нм,
30 (ii) менее 16% по объему частиц имеют объемный диаметр менее 35 нм ниже среднего объемного диаметра частицы, (iii) более 84% по объему частиц имеют объемный диаметр менее 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

Изобретение дополнительно предлагает оксид цинка в виде частиц, имеющий коэффициент поглощения при 524 нм (E_{524}) в пределах от 0,1 до 1,0 л/г/см, коэффициент поглощения при 450 нм (E_{450}) в пределах от 0,3 до 2 л/г/см, коэффициент поглощения при 360 нм (E_{360}) в пределах от 11 до 20 л/г/см, коэффициент поглощения при 308 нм (E_{308}) в пределах от 11 до 20 л/г/см, максимальный коэффициент поглощения $E(\max)$ в пределах от 12 до 20 л/г/см и $\lambda(\max)$ в пределах от 363 до 377 нм.
35

Изобретение дополнительно предлагает солнцезащитный продукт, содержащий оксид цинка или дисперсию, как определено в настоящем описании.
40

Изобретение дополнительно предлагает применение оксида цинка или дисперсии, как определено в настоящем описании, при производстве солнцезащитного средства, имеющего уменьшенную белизну.

Изобретение еще дополнительно предлагает солнцезащитный продукт, содержащий (a)
45 оксид цинка, имеющий распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 70 до 130 нм, (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 35 нм ниже среднего объемного диаметра частицы, и (iii) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы, и b) диоксид титана, имеющий распределение размера частиц (i)
50 среднего объемного диаметра частиц в пределах от 24 до 42 нм, (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 15 нм ниже среднего объемного диаметра частицы, и (iii) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 20 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

Оксид цинка в виде частиц, используемый в настоящем изобретении, содержит первичные частицы, соответственно имеющие средний размер частиц (измеренный, как описано в настоящем описании) в пределах от 35 до 65 нм, предпочтительно 40-60 нм, более предпочтительно 45-55 нм, особенно 48-52 нм и особенно 49-51 нм. Распределение по размеру первичных частиц оксида цинка может оказывать значимый эффект на окончательные свойства, например, солнцезащитного продукта, содержащего оксид цинка. В предпочтительном варианте осуществления изобретения соответственно, по меньшей мере, 50%, предпочтительно, по меньшей мере, 60%, более предпочтительно, по меньшей мере, 70%, особенно, по меньшей мере, 80% и особенно по меньшей мере, 90% количества частиц имеют размер частиц в пределах вышеуказанных предпочтительных диапазонов, данных для среднего размера частицы.

Первичные частицы оксида цинка предпочтительно являются приблизительно сферическими, предпочтительно имеющими среднее отношение геометрических размеров $d_1:d_2$ (где d_1 и d_2 соответственно являются длиной и шириной частицы, измеренных, как здесь описано) в пределах от 0,6 до 1,4:1, более предпочтительно 0,7-1,3:1, особенно 0,8-1,2:1, особенно 0,9-1,1:1. В предпочтительном варианте осуществления соответственно, по меньшей мере, 40%, предпочтительно, по меньшей мере, 55%, более предпочтительно, по меньшей мере, 70%, особенно, по меньшей мере, 80% и особенно 90% количества частиц имеют соотношение геометрических размеров в пределах вышеуказанных предпочтительных диапазонов, данных для среднего соотношения геометрических размеров.

При формировании в дисперсию согласно настоящему изобретению оксид цинка в виде частиц соответственно имеет средний объемный диаметр частицы (эквивалентный сферический диаметр, соответствующий 50% объема всех частиц, показанный на интегральной кривой распределения связью объема (%) с диаметром частиц - часто обозначаемый как значение " $D(v,0,5)$ ") (в дальнейшем упоминаемый как размер частиц дисперсии), измеренный, как здесь описано, в пределах от 70 до 130 нм, соответственно 80-120 нм, предпочтительно 87-113, более предпочтительно 93-107 нм, особенно 97-103 нм и особенно 99-101 нм.

Распределение по размеру частиц оксида цинка в дисперсии может быть также важным параметром при получении, например, солнцезащитного продукта, имеющего требуемые свойства. Частицы оксида цинка соответственно имеют менее 16% по объему частиц с объемным диаметром менее 35 нм, предпочтительно менее 33 нм, более предпочтительно менее 30 нм, особенно менее 25 нм и особенно менее 20 нм ниже среднего объемного диаметра частицы. Кроме этого, частицы оксида цинка соответственно имеют менее 30% по объему частиц с объемным диаметром менее 19 нм, предпочтительно менее 18 нм, более предпочтительно менее 16 нм, особенно менее 12 нм и особенно менее 8 нм ниже среднего объемного диаметра частицы.

Кроме того, частицы оксида цинка в дисперсии соответственно имеют более 84% по объему частиц с объемным диаметром менее 57 нм, предпочтительно менее 54 нм, более предпочтительно менее 50 нм, особенно менее 45 нм и особенно менее 40 нм выше среднего объемного диаметра частицы. Также частицы оксида цинка соответственно имеют более 70% по объему частиц с объемным диаметром менее 24 нм, предпочтительно менее 23 нм, более предпочтительно менее 21 нм, особенно менее 16 нм и, главным образом, менее 10 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

Предпочтительно, что ни одна из частиц оксида цинка в дисперсии не должна иметь реальный размер частицы, превышающий 200 нм. Частицы, превышающие такой размер, могут быть удалены операциями измельчения, которые известны в уровне техники. Однако операции измельчения не всегда являются полностью успешными по устранению всех частиц, больших, чем выбранный размер. Поэтому на практике размер 95%, предпочтительно 99%, по объему частиц не должен превышать 200 нм, предпочтительно 150 нм.

Гранулометрический состав частиц оксида цинка в дисперсии может быть измерен с

помощью электронного микроскопа, счетчика Coulter counter, седиментационного анализа и статического или динамического рассеяния света. Методики, основанные на седиментационном анализе, являются предпочтительными. Средний размер частицы может быть определен путем построения интегральной кривой распределения,

5 представляющей процентное содержание объема частиц ниже выбранных размеров частиц, и измерения 50%-ого процентилля. Средний объемный диаметр частиц оксида цинка в дисперсии соответственно измеряют с использованием классификатора частиц Brookhaven, как здесь описано. Распределения частиц по размеру также могут быть получены из аналогичной интегральной кривой распределения.

10 В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения частицы оксида цинка соответственно имеют удельную площадь поверхности по БЭТ (по методу Брунауэра-Эммета-Теллера) (измеренную, как здесь описано) в пределах от 10 до 40, предпочтительно 15-35, более предпочтительно 20-30, особенно 23-27 и особенно 24-26 м²/г.

15 Оксид цинка в виде частиц, используемый в настоящем изобретении, может быть образован любым пригодным способом, и типичными способами являются французский способ, в котором металлический цинк расплавляют и выпаривают перед окислением в газовой фазе, американский способ, в котором цинковые руды спекают и восстанавливают коксом, и таким образом полученный цинк окисляют до оксида цинка, и мокрый способ, в
20 котором водорастворимую соль цинка, такую как хлорид цинка или сульфат цинка, кристаллизуют и затем превращают в оксид цинка путем спекания. Техника фракционирования, как известно в уровне техники, например микронизация, седиментация или центрифугирование, может быть применена для того, чтобы получить оксид цинка с требуемыми размером частиц и распределением по размеру, как указано в настоящем
25 описании.

Частицы оксида цинка могут содержать по существу чистый оксид цинка, но в одном варианте осуществления изобретения частицы имеют неорганическое и/или органическое покрытие. Неорганическое покрытие является предпочтительным одним или более оксидами или гидроксидами, например, алюминия, кремния, титана, циркония, магния или
30 цинка. Органическое покрытие может быть жирной кислотой, кремнийорганическим соединением, высокомолекулярным спиртом, амином и/или алканоломином. Покрытие обычно выбирают так, чтобы гарантировать совместимость с конкретной средой, которая будет использоваться с частицами оксида цинка. Таким образом, обычно предпочитают неорганические гидрофильные покрытия для введения частиц оксида цинка в водную среду
35 и органические гидрофобные покрытия для органической, особенно масляной, среды.

Уровень чистоты частиц оксида цинка является важным требованием для использования, например, в косметических и солнцезащитных применениях. В предпочтительном варианте осуществления содержание свинца в частицах оксида цинка (непокрытых и/или покрытых) составляет предпочтительно менее 15 м.д., более
40 предпочтительно менее 13 м.д., особенно менее 10 м.д. и, главным образом, менее 6 м.д.

Частицы оксида цинка, используемые в настоящем изобретении, показывают улучшенную прозрачность, соответственно имея коэффициент поглощения при 524 нм (E₅₂₄) (измеренный, как здесь описано) менее 1,5, предпочтительно менее 1,2, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 1,0, особенно 0,3-0,9 и, главным образом, 0,5-
45 0,8 л/г/см. Кроме того, частицы оксида цинка соответственно имеют коэффициент поглощения при 450 нм (E₄₅₀) (измеренный, как здесь описано) менее 3, предпочтительно менее 2,5, более предпочтительно в пределах от 0,3 до 2, особенно 0,6-1,7 и, главным образом, 1-1,5 л/г/см.

Частицы оксида цинка показывают эффективное УФ-поглощение, соответственно имея
50 коэффициент поглощения при 360 нм (E₃₆₀) (измеренный, как здесь описано) более 10, предпочтительно в пределах от 11 до 20, более предпочтительно 12-17, особенно 13-15 и, главным образом, 13,5-14,5 л/г/см. Частицы оксида цинка также соответственно имеют коэффициент поглощения при 308 нм (E₃₀₈) (измеренный, как здесь описано) более 10,

предпочтительно в пределах от 11 до 20, более предпочтительно 11,5-16, особенно 12-14 и, главным образом, 12,5-13,5 л/г/см.

Частицы оксида цинка соответственно имеют максимальный коэффициент поглощения $E(\max)$ (измеренный, как здесь описано) в пределах от 10 до 25, предпочтительно 12-20, более предпочтительно 13-18, особенно 14-17 и, главным образом, 15-16 л/г/см. Частицы оксида цинка соответственно имеют $\lambda(\max)$ (измеренную, как здесь описано) в пределах от 360 до 380 нм, предпочтительно 363-377, более предпочтительно 366-375, особенно 368-373 и, главным образом, 369-372 нм.

Частицы оксида цинка могут показывать уменьшенную степень белизны, соответственно имея изменение белизны ΔL солнцезащитного продукта, содержащего частицы (измеренное, как здесь описано), менее 3,5, предпочтительно менее 3, более предпочтительно менее 2,5, особенно менее 2,0 и, главным образом, менее 1,5. Кроме того, солнцезащитный продукт, содержащий частицы оксида цинка соответственно имеет показатель белизны (измеренный, как здесь описано) менее 90%, предпочтительно в пределах от 5 до 80%, более предпочтительно 10-70%, особенно 15-60% и, главным образом, 20-50%.

Композиция, предпочтительно солнцезащитный продукт, содержащая частицы оксида цинка, как здесь указано, в качестве по существу единственного солнцезащитного средства, соответственно имеет солнцезащитный фактор SPF (Sun Protection Factor) (измеренный, как здесь описано) более 4, предпочтительно более 6, более предпочтительно более 9, особенно в пределах от 12 до 20 и, главным образом, 15-18.

Оксид цинка в виде частиц может быть сформирован в дисперсию в любой пригодной водной или органической жидкой среде. Под дисперсией подразумевают истинную дисперсию, т.е. когда твердые частицы являются устойчивыми к агрегированию. Частицы в дисперсии являются относительно однородно диспергированными и устойчивыми к осаждению при стоянии, но если какое-то осаждение имеет место, частицы могут быть легко повторно диспергированы простым перемешиванием.

Косметически приемлемые материалы являются предпочтительными в качестве жидкой среды. Полезной органической средой является жидкое масло, такое как растительные масла, например глицериды жирных кислот, сложные эфиры жирных кислот и жирные спирты. Предпочтительной органической средой является жидкий силоксан, особенно циклический олигомерный диалкилсилоксан, такой как циклический пентамер диметилсилоксана, известный как циклометикон. Альтернативные жидкости включают линейные олигомеры диметилсилоксана или полимеры, имеющие подходящую текучесть и фенилтри(триметилсилокси)силан (также известный как фенилтриметикон).

Примеры пригодной органической среды включают в себя масло авокадо, C12-15 алкилбензоат, C12-15 алкилэтилгексеноат, C12-15 алкиллактат, C12-15 алкилсалицилат, C13-14 изопарафин, C18-36 сложный эфир гликолевой кислоты, C18-36 кислый триглицерид, каприловые/каприновые глицериды, каприловые/каприновые триглицериды, каприловые/каприновые/лауриновые триглицериды, каприловые/каприновые/линолевые триглицериды, каприловые/каприновые/миристиновые/стеариновые триглицериды, каприловые/каприновые/стеариновые триглицериды, касторовое масло, эфир касторовое масло-силикон, цетеарилэтилгексаноат, цетеарилизононаноат, цетеарилпальмитат, цетеарилстеарат, цетилдиметикон, цетилдиметиконкополиол, цетилэтилгексаноат, цетилглицольизостеарат, цетилизонаноат, цетиллактат, цетилмиристат, цетилолеат, цетилпальмитат, цетилрицинолеат, цетилстеарат, кокоглицериды, кокосовое масло, циклометикон, циклопентасилоксан, циклотетрасилоксан, децилизостеарат, децилолеат, децилполиглюкозид, дибутиладипат, диэтилгексильный димер дилинолеата, диэтилгексилмалат, диизопропиладипат, диизопропиловый димер дилинолеата, диизостеариладипат, диизостеариловый димер дилинолеата, диизостеарилмалат, диизостеарилтриметилпропансилоксисиликат, дилаурилтриметилпропансилоксисиликат, диметикон, диметикон сополиол, диметиконпропилпропиленгликоль-бетаин, диметиконол, диметилизосорбид,

диоктилмалеат, диоктилдодецилловый димер дилинолеата, этилгексилбензоат, этилгексилкокоат, этилгексилдиметил ПАБ, этилгексилэтилгексаноат, этилгексилгидроксистеарат, этилгексилгидроксистеаратбензоат, этилгексилизостеарат, этилгексиллаурат, этилгексилметоксициннамат, этилгексилмиристат,

5 этилгексилнеопентаноат, этилгексилолеат, этилгексилпальмитат, этилгексилсалицилат, этилгексилстеарат, глицерилкапрат, глицерилкаприлат, глицерилкаприлат/капрат, глицерилкокоат, глицерилдилаурат, глицерилдиолеат, глицерилгидроксистеарат, глицерилизостеарат, глицериллаурат, глицерилолеат, глицольолеат, глицольрицинолеат, масло семян *helianthus annuus* (гибрида подсолнечника), масло семян *helianthus annuus*
10 (подсолнечника), *homosalate*, изоамиллаурат, изоамил-п-метоксициннамат, изоцетиловый спирт, изоцетилбегенат, изоцетилэтилгексаноат, изоцетилизостеарат, изоцетиллаурат, изоцетиллинолеилстеарат, изоцетилмиристан, изоцетилпальмитат, изоцетилсалицилат, изоцетилстеарат, изоцетилстеарилстеарат, изогексадекан, изононилизононаноат, изопропил-С12-15-парет-9-карбоксилат, изопропилизостеарат, изопропилланолат,
15 изопропиллаурат, изопропиллинолеат, изопропилметоксициннамат, изопропилмиристан, изопропилолеат, изопропилпальмитат, изопропил-ППГ-2-изодецет-7-карбоксилат, изопропилрицинолеат, изопропилстеарат, изостеариновая кислота, изостеариловый спирт, изостеарилэтилгексаноат, изостеарилизононаноат, изостеарилизостеарат, изостеариллактат, изостеарилмиристан, изостеарилнеопентаноат, изостеарилпальмитат,
20 изостеарилстеарилстеарат, масло жожоба, ланолин (ланолиновое масло), малеинизированное соевое масло, миристилизостеарат, миристиллактат, миристилмиристан, миристилнеопентаноат, миристилстеарат, октокрилен, октилдеканол, октилдодеканол, *Oenothera biennis* (масло энотеры), *paraffinum liquidum* (минеральное масло), РСА диметикон, пентаэритритилтетраизононаноат,
25 пентаэритритилтетраизотетраизостеарат, перфторополиметилизопропиловый эфир, *Persea gratissima* (масло авокадо), фенилтриметикон, ППГ-15-стеариловый эфир, пропиленгликольцетет-3-ацетат, пропиленгликольдикаприлат, пропиленгликольдикаприлат/дикапрат, пропиленгликольдипеларгонат, пропиленгликольдистеарат, пропиленгликольизоцетет- 3-ацетат,
30 пропиленгликольизостеарат, пропиленгликольлаурат, пропиленгликольрицинолеат, пропиленгликольстеарат. *Primus dulcis* (сладкое миндальное масло), сквалан, сквален, трикаприлин, трикаприлилцитрат, тридецилэтилгексаноат, тридецилнеопентаноат, тридецилстеарилстеарат, триэтилгексаноин, триэтилгексилцитрат, тригидроксистеарин, триизоцетилцитрат, триизостеарин, триизостеарилцитрат,
35 триметилпропантриизостеарат, триметилсилоксисиликат, *Triticum vulgare* (масло пшеничных зародышей), *Vitis vinifera* (масло косточек винограда винного) и их смеси.

Дисперсии оксида цинка могут также содержать диспергирующее вещество для того, чтобы улучшить их свойства. Диспергирующее вещество предпочтительно присутствует в пределах от 1 до 50%, более предпочтительно 3-30%, особенно 5-20% и особенно 8-15 мас.%, относительно общей массы частиц оксида цинка.

Пригодные диспергирующие вещества для использования в органической среде включают замещенные карбоновые кислоты, мыльные основы и полигидроксикислоты. Обычно диспергирующее вещество может быть веществом, имеющим формулу $X.CO.AR$, в которой А является двухвалентной соединительной группой, R является первичной, вторичной или третичной аминогруппой или ее солью с кислотой или группой соли четвертичного аммония и X является остатком полиэфирной цепи, который вместе с группой $-CO-$ получен из гидроксикарбоновой кислоты формулы $HO-R'-COOH$. Примерами типичных диспергирующих веществ являются соединения на основе рицинолеиновой кислоты, гидроксистеариновой кислоты, жирной кислоты гидрогенизированного касторового масла, которое содержит, кроме 12-гидроксистеариновой кислоты, небольшие количества стеариновой кислоты и пальмитиновой кислоты. Также могут быть использованы диспергирующие вещества, основанные на одном или более сложных полиэфирах или солях гидроксикарбоновой кислоты и карбоновой кислоте, свободных от гидроксигрупп.

Могут быть использованы соединения различных молекулярных масс. Другие пригодные диспергирующие вещества представляют сложные моноэфиры алканоламидов жирных кислот и карбоновые кислоты и их соли. Алканоламиды основаны, например, на этаноламине, пропаноламине или аминоксипропаноламине. Альтернативные

диспергирующие вещества представляют соединения на основе полимеров или сополимеров акриловой или метакриловой кислоты, например блок-сополимеры таких мономеров. Другими диспергирующими веществами аналогичной общей формы являются такие, которые имеют эпоксидные группы в составляющих радикалах, например, такие, которые основаны на этоксилированных фосфорнокислых сложных эфирах.

Диспергирующее вещество может быть одним из тех, на которые с коммерческой точки зрения ссылаются как на гипердиспергаторы.

Пригодные диспергирующие вещества для использования в водной среде содержат полимерную акриловую кислоту или ее соли. Используются частично или полностью нейтрализованные соли, например соли щелочных металлов и аммонийные соли.

Примерами диспергирующих веществ являются полиакриловые кислоты, полимеры замещенной акриловой кислоты, акриловые сополимеры, натриевые и/или аммонийные соли полиакриловых кислот и натриевые и/или аммонийные соли акриловых сополимеров. Типичными примерами таких диспергирующих веществ являются сама полиакриловая кислота и ее натриевые или аммонийные соли, а также сополимеры акриловой кислоты с другими пригодными мономерами, такими как производное сульфокислоты, такие как 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота. Соомомеры, способные к полимеризации с акриловой или замещенной акриловой кислотой, могут также представлять соединения, содержащие карбоксильную группу. Обычно диспергирующие вещества имеют молекулярную массу от 1000 до 10000 и являются по существу линейными молекулами.

Одним признаком настоящего изобретения является то, что могут быть получены жидкие дисперсии, особенно в органической среде, содержащие, по меньшей мере, 30%, подходяще, по меньшей мере, 40%, предпочтительно, по меньшей мере, 50%, более предпочтительно, по меньшей мере, 55%, особенно, по меньшей мере, 65% и особенно вплоть до 75 мас.% от общей массы дисперсии частиц оксида цинка.

Альтернативно оксид цинка в виде частиц может быть в форме лосьона или крема из твердой и/или полутвердой дисперсии. Пригодные твердые или полутвердые дисперсии могут содержать, например, в пределах от 50 до 90%, предпочтительно 60-85% по массе оксида цинка в виде частиц согласно настоящему изобретению вместе с любой одной или более жидкой средой, раскрытых в настоящем описании, или высокомолекулярным полимерным материалом, таким как воск.

Дисперсии настоящего изобретения являются полезными в качестве ингредиентов для изготовления солнцезащитных композиций, особенно в форме эмульсий. Дисперсия может дополнительно содержать обычные добавки, пригодные для использования в предлагаемом применении, такие как обычные косметические ингредиенты, используемые в солнцезащитных средствах.

Оксид цинка в виде частиц, описанный здесь, может обеспечить только ослабители (аттенюаторы) ультрафиолетового излучения в солнцезащитных продуктах согласно изобретению, но могут быть также добавлены другие солнцезащитные средства, такие как оксиды других металлов и/или другие органические материалы. Например, частицы оксида цинка, описанные здесь, могут быть использованы в комбинации с существующими коммерчески доступными солнцезащитными средствами на основе оксида цинка и/или диоксида титана. Пригодные органические солнцезащитные средства для использования с оксидом цинка согласно изобретению включают эфиры пара-метоксикоричной кислоты, сложные эфиры салициловой кислоты, сложные эфиры пара-аминобензойной кислоты, несulfированные производные бензофенона, производные дибензоилметана и сложные эфиры 2-цианоакриловой кислоты. Конкретные примеры полезных органических солнцезащитных средств включают бензофенон-1, бензофенон-2, бензофенон-3, бензофенон-6, бензофенон-8, бензофенон-12, изопропилдибензоилметан,

бутилметоксибензоилметан, этилдигидроксипропил-пара-аминобензойную кислоту, глицерил-пара-аминобензойную кислоту, этилгексилдиметил-пара-аминобензойную кислоту, этилгексилметоксициннамат, гомосалат, этилгексилсалицилат, этилгексилтриазон, октокрилен, этокрилен, метилантранилат, 4-метилбензилиден-камфору, бензофенон 4 и фенилбензимидазолсульфокислоту.

В конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения описанный здесь оксид цинка в виде частиц используют в комбинации со светопроницаемым диоксидом титана в виде частиц.

Отдельные или первичные прозрачные частицы оксида титана, используемые в комбинации с частицами оксида цинка, описанными в настоящем описании, являются предпочтительно игольчатыми по форме и имеют большую ось (максимальный размер или длину) и малую ось (минимальный размер или ширину). Третья ось частицы (или глубина) предпочтительно имеет примерно те же самые размеры, что и ширина. Средняя длина количества первичных частиц диоксида титана соответственно находится в пределах от 50 до 90 нм, предпочтительно 55-85 нм, более предпочтительно 60-80 нм, особенно 65-77 нм и особенно 69-73 нм. Средняя ширина количества частиц находится соответственно в пределах от 5 до 20 нм, предпочтительно 8-19 нм, более предпочтительно 10-18, особенно 12-17 нм и особенно 14-16 нм. Первичные частицы диоксида титана предпочтительно имеют среднее отношение геометрических размеров $d_1:d_2$ (где d_1 и d_2 соответственно являются длиной и шириной частицы) в пределах от 2,0 до 8,0:1, более предпочтительно 3,0-6,5:1, особенно 4,0-6,0:1 и особенно 4,5-5,5:1.

Прозрачный диоксид титана соответственно имеет распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 24 до 42 нм, предпочтительно 27-39 нм, более предпочтительно 29-37 нм, особенно 31-35 нм и особенно 32-34 нм и/или (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 15 нм, предпочтительно менее 12 нм, более предпочтительно менее 9 нм, особенно менее 6 нм и особенно менее 4 нм ниже среднего объемного диаметра частицы и/или (iii) менее 30% по объему частиц имеет объемный диаметр менее 8 нм, предпочтительно менее 6 нм, более предпочтительно менее 4 нм, особенно менее 3 нм и особенно менее 2 нм ниже среднего объемного диаметра частицы и/или (iv) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 20 нм, предпочтительно менее 15 нм, более предпочтительно менее 10 нм, особенно менее 7 нм и особенно менее 5 нм выше среднего объемного диаметра частицы и/или (v) более 70% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее 8 нм, предпочтительно менее 6 нм, более предпочтительно менее 4 нм, особенно менее 3 нм и особенно менее 2 нм ниже среднего объемного диаметра (средний диаметр частицы и распределение частиц по размеру измеряли с использованием аналогичной методики, как для оксида цинка).

Кроме этого, прозрачные частицы диоксида титана (i) предпочтительно имеют коэффициент поглощения при 524 нм (E_{524}) менее 2,0, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 1,0, особенно 0,2-0,7 и особенно 0,3-0,5 л/г/см и/или (ii) предпочтительно имеют коэффициент поглощения при 450 нм (E_{450}) менее 3,0, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 2,0, особенно 0,5-1,5 и особенно 0,7-1,0 л/г/см и/или (iii) соответственно имеют коэффициент поглощения при 360 нм (E_{360}) более 3, предпочтительно в пределах от 4 до 10, более предпочтительно 5-8, особенно 5,5-7,5 и особенно 6-7 л/г/см и/или (iv) предпочтительно имеют коэффициент поглощения при 308 нм (E_{308}) более 30, более предпочтительно в пределах от 35 до 65, особенно 40-60 и особенно 45-55 л/г/см и/или (v) предпочтительно имеют максимальный коэффициент погашения $E(\max)$ в пределах от 40 до 80, более предпочтительно 45-75, особенно 50-70 и особенно 55-65 л/г/см и/или (vi) предпочтительно имеют $\lambda(\max)$ в пределах от 260 до 290 нм, более предпочтительно 265-285, особенно 268-280 и особенно 270-275 нм (значения поглощения измеряли с использованием той же самой базовой методики, как для оксида цинка).

Особенно предпочтительным прозрачным диоксидом титана является коммерчески

доступный в виде Solaveil Clarus (торговая марка) фирмы Uniqema.

Предпочтительным вариантом осуществления является дисперсия, содержащая смесь оксида цинка в виде частиц, как определено в настоящем описании, и прозрачного диоксида титана в виде частиц, как определено выше, соответственно в следующих

- 5 концентрациях: (i) в пределах от 1 до 30%, предпочтительно 5-25%, более предпочтительно 10-20%, особенно 12-18% и особенно 14-16 мас.% оксида цинка и (ii) в пределах от 10 до 50%, предпочтительно 15-45%, более предпочтительно 20-40%, особенно 25-35% и особенно 28-32 мас.% диоксида титана. Массовое отношение диоксида титана к оксиду цинка в дисперсии предпочтительно находится в пределах от 0,5 до 5:1, более предпочтительно 1-3:1, особенно 1,5-2,5:1 и особенно 1,8-2,2:1.

- 10 Предпочтительный солнцезащитный продукт содержит смесь (i) в пределах от 0,1 до 15%, более предпочтительно 0,5-10%, особенно 1-6% и особенно 2-4 мас.% оксида цинка в виде частиц, как определено в настоящем описании, и (ii) в пределах от 0,1 до 15%, более предпочтительно 1-10%, особенно 3-8% и особенно 5-7 мас.% прозрачного диоксида титана в виде частиц, как определено выше.

- 15 Такой солнцезащитный продукт, содержащий смесь оксид цинка/диоксид титана может проявлять высокую защиту от ультрафиолетового излучения, причем (i) соответственно имея солнцезащитный фактор (SPF) более 10, предпочтительно в пределах от 13 до 45, более предпочтительно 17-35, особенно 20-30 и особенно 23-27; и/или уменьшенную белизну, (i) предпочтительно имея изменение белизны ΔL менее 4, более предпочтительно менее 3, особенно менее 2,5 и особенно менее 2,0. При этом солнцезащитный продукт является прозрачным при нанесении на кожу и имеет изменение белизны ΔL в пределах от 0,3 до 3, предпочтительно от 0,9 до 2,0.

Изобретение иллюстрировано следующими неограничивающими примерами.

- 25 В данном описании используются нижеследующие методы испытания для определения конкретных свойств частиц оксида цинка (и диоксида титана) и дисперсий, и солнцезащитных продуктов, содержащих частицы оксида цинка (и диоксида титана).

1) Измерение гранулометрического состава первичных частиц оксида цинка

- 30 Небольшое количество оксида цинка, обычно 2 мг, было помещено (перемешано) в приблизительно 2 капли масла в течение одной или двух минут на ровной поверхности с использованием тонкого конца стального шпателя. Полученная в результате суспензия была разбавлена растворителем и суспензией была смочена решетка с угольным покрытием, подходящая для просвечивающей электронной микроскопии, и высушена на горячей плитке. Были изготовлены фотографии приблизительно 18 см $\times$ 21 см при
- 35 соответствующем точном увеличении. В основном, примерно 300-500 частиц были отображены на расстоянии примерно 2 диаметров. Минимальное число частиц из 300 первичных частиц было измерено вручную с использованием прозрачной сортирующей решетки, состоящей из ряда кружков с постепенно возрастающим диаметром, представляющим сферические частицы. Каждый кружок имел эллипсы постепенно
- 40 возрастающего отношения геометрических размеров, но эквивалентного объема под ним. Контур каждой частицы затем подгоняли к соответствующей сфере или эллипсу и регистрировали их эквивалентный сферический диаметр. Средний диаметр частицы и гранулометрический состав частиц были вычислены из вышеупомянутых измерений. Кроме того, отношение геометрических размеров частиц было определено из максимального и
- 45 минимального измерений, по меньшей мере, 100 частиц. Альтернативно измерения могли быть выполнены компьютеризированным анализом изображений.

- Основной способ предполагает, что log стандартного отклонения от обычного распределения находится в диапазоне 1,2-1,6 (более широкие распределения кристаллов по размеру потребуют для подсчета гораздо больше кристаллов, например порядка 1000).
- 50 Было обнаружено, что дисперсионный метод, описанный выше, является пригодным для получения почти полностью дисперсных распределений первичных частиц оксида цинка при внесении минимального кристаллического излома. Достаточно хорошо определено, что любые остаточные агрегаты (или вторичные частицы) и любые небольшие обломки могут

быть проигнорированы и фактически только первичные частицы включены в подсчет.

2) Средний объемный диаметр частицы и распределение частиц оксида цинка по размеру в дисперсии

Дисперсия частиц оксида цинка была изготовлена путем смешивания 9 г

5 полигидроксистеариновой кислоты (средневесовая молекулярная масса приблизительно 1750) с 71 г C12-C15алкилбензоатом и затем добавлением 120 г оксида цинка в раствор. Смесь пропустили в течение 15 мин через горизонтальную шаровую мельницу, работающую при приблизительно 1500 об/мин и содержащую циркониевые шарики в качестве измельчающей среды. Дисперсия частиц оксида цинка была разбавлена до
10 концентрации между 30 и 40 г/л путем смешивания с изопропилмиристатом. Разбавленный образец был проанализирован на классификаторе частиц Brookhaven BI-XDC способом центрифугирования, определили средний объемный диаметр частицы и распределение частиц по размеру.

3) Удельная поверхность частиц оксида цинка по методу Браунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)

15 Единственное значение удельной поверхности по БЭТ было измерено с использованием Micromeritics Flowsorb II 2300.

4) Изменение белизны и показатель белизны

Солнцезащитный состав (как показано в примере 2) наносили на поверхность блестящей
20 черной карточки и вытягивали с использованием стержня № 2K для образования пленки, имеющей во влажном состоянии толщину 12 мкм. Пленке дали возможность высохнуть при комнатной температуре в течение 10 минут и белизну покрытия на черной поверхности (L_F) измерили с использованием колориметра Minolta CR300. Изменение белизны ΔL было рассчитано вычитанием белизны подложки (L_S) из белизны покрытия (L_F) и выражением
25 значения относительно состава, содержащего 5 мас.% частиц оксида цинка. Показателем белизны является изменение белизны в процентах AL по сравнению со стандартным оксидом цинка (=100% величине) (Z-Cote (от BASF)).

5) Солнцезащитный фактор

Солнцезащитный фактор (SPF) солнцезащитного состава был определен с
30 использованием in vitro метода Diffey и Robson, J. Soc. Cosmet. Chem. Vol.40, стр.127-133, 1989.

6) Коэффициенты поглощения

0,02 г дисперсии оксида цинка были восполнены до 100 мл циклогексаном.

Разбавленный образец затем был помещен в спектрофотометр (Perkin-Elmer Lambda 2
35 UV/VIS Spectrophotometer)) с длиной поглощающего слоя 1 см, и поглощение измеряли в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Коэффициенты поглощения были вычислены из уравнения $A=E \cdot c \cdot l$, где A = поглощение, E = коэффициент поглощения в л/г/см (литр/грамм/см), c = концентрация в граммах на литр и l = длина поглощающего слоя в см.

40 Примеры

Пример 1

Оксид цинка в виде частиц был изготовлен путем модификации французского способа.

Дисперсия оксида цинка была изготовлена путем смешивания 9 г полигидроксистеариновой кислоты с 71 г C12-C15алкилбензоата и затем добавлением 120 г оксида цинка в раствор.

45 Смесь пропустили в течение 15 мин через горизонтальную шаровую мельницу, работающую при приблизительно 1500 об/мин и содержащую циркониевые шарики в качестве измельчающей среды. Дисперсия была разбавлена добавлением 200 г C12-C15 алкилбензоата и подвергнута процедуре фракционирования частиц для удаления больших частиц из дисперсии.

50 Дисперсия оксида цинка имела следующие коэффициенты:

E ₅₂₄	E ₃₀₈	E ₃₆₀	E ₄₅₀	E(max)	λ (max)
0,8	14,3	14,5	1,4	15,2	365

Пример 2

Обычный солнцезащитный состав, содержащий оксид цинка, может быть приготовлен, как изложено ниже:

	Фаза А	мас. %
	ARLACEL 165 (торговая марка, от Uniqema)	6,0
5	Стеариловый спирт	0,75
	SPAN 60 (торговая марка, от Uniqema)	0,75
	TWEEN 60 (торговая марка, от Uniqema)	1,35
	Медицинский вазелин	4,0
	Silicone 200/350cs (от Dow Corning)	1,0
	Светлое минеральное масло	8,0
10	Пропиленгликоль	5,0
	Дисперсия оксида цинка, изготовленная в примере 1	15,0
	Фаза В	
	Вода чистая	48,9
	Keltrol RD (от Kelco)	0,2
	Глицерин BP	5,0
15	Aloe Vera, гель 10:1 (от A & E Connock)	0,7
	Фаза С	
	Вода чистая	2,5
	Phenonip (от Clariant)	0,6
	Germall 115 (от ISP Sutton Laboratories)	0,3

20 Порядок осуществления

1. Нагреть фазу А (за исключением оксида цинка) и фазу В до 75°C.

2. Добавить оксид цинка к фазе А; гомогенизировать.

3. При 75°C добавить А к В при перемешивании с сильным сдвигом. Продолжать перемешивание в течение 2 минут.

25 4. Начать охлаждение при умеренном перемешивании. Добавить С при 45°C. Охладить до 30°C при перемешивании.

Пример 3

Обычный солнцезащитный состав, содержащий оксид цинка и прозрачный диоксид титана, может быть изготовлен, как изложено ниже:

30	Фаза А	мас. %
	ARLACEL P135 (торговая марка, от Uniqema)	2,0
	ARLAMOL HD (торговая марка, от Uniqema)	5,8
	SOLAVEIL CT-100 (торговая марка, от Uniqema)	
	(дисперсия диоксида титана))	11,1
35	Дисперсия оксида цинка, изготовленная в примере 1	8,4
	Candelilla Wax (канделильский воск) (от Eggar)	1,0
	Фаза В	
	Вода чистая	66,5
	MgSO ₄ •7H ₂ O	0,7
40	PRICERINE 9091 (торговая марка, от Uniqema)	4,0
	Фаза С	
	Germaben II (от ISP Sutton)	0,5

Порядок осуществления

45 1. Нагреть фазы А и В отдельно до 75-80°C.

2. Медленно добавить В к А при интенсивном перемешивании.

3. Гомогенизировать в течение приблизительно 2 минут.

4. Охладить до 45°C при интенсивном перемешивании. Добавить С. Охладить до комнатной температуры при помешивании.

50

Формула изобретения

1. Дисперсия, содержащая частицы оксида цинка в дисперсионной среде, где частицы оксида цинка в дисперсии имеют (i) средний объемный диаметр частицы в пределах от 70 до 130 нм, (ii) менее 16% по объему частиц имеют объемный диаметр менее чем на 35 нм

ниже среднего объемного диаметра частицы, и (iii) более 84% по объему частиц имеют объемный диаметр менее чем на 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

2. Дисперсия по п.1, в которой частицы оксида цинка имеют средний объемный диаметр частицы в пределах от 80 до 120 нм, предпочтительно 93-107 нм.

5 3. Дисперсия по п.1 или 2, в которой менее 16% по объему частиц оксида цинка имеют объемный диаметр менее чем на 30 нм, предпочтительно менее чем на 25 нм, ниже среднего объемного диаметра частицы.

4. Дисперсия по п.1 или 2, в которой более 84% по объему частиц оксида цинка имеют объемный диаметр менее чем на 54 нм, предпочтительно менее чем на 50 нм, выше
10 среднего объемного диаметра частицы.

5. Дисперсия по п.1 или 2, в которой менее 30% по объему частиц оксида цинка имеют объемный диаметр менее чем на 19 нм, предпочтительно менее чем на 16 нм, ниже среднего объемного диаметра частицы.

15 6. Дисперсия по п.1 или 2, в которой более 70% по объему частиц имеют объемный диаметр менее чем на 24 нм, предпочтительно менее чем на 21 нм, выше среднего объемного диаметра частицы.

7. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка содержат первичные частицы, имеющие средний размер частиц в пределах от 35 до 65 нм, предпочтительно от 45 до 55 нм.

20 8. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют удельную площадь поверхности по БЭТ в пределах от 15 до 35, предпочтительно 20-30 м²/г.

9. Дисперсия по п.1 или 2, где частицы оксида цинка имеют содержание свинца менее 10 частей на миллион.

25 10. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют коэффициент поглощения при 524 нм (E_{524}) менее 1,2, предпочтительно в пределах от 0,1 до 1,0.

11. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют коэффициент поглощения при 450 нм (E_{450}) менее 2,5, предпочтительно в пределах от 0,3 до 2.

12. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют коэффициент поглощения при 360 нм (E_{360}) более 10, предпочтительно в пределах от 11 до 20 л/г/см.

30 13. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют коэффициент поглощения при 308 нм (E_{308}) более 10, предпочтительно в пределах от 11 до 20 л/г/см.

14. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют максимальный коэффициент поглощения $E(\max)$ в пределах от 10 до 25, предпочтительно 12-20 л/г/см.

35 15. Дисперсия по п.1 или 2, в которой частицы оксида цинка имеют $\lambda(\max)$ в пределах от 360 до 380, предпочтительно от 366 до 375 нм.

16. Дисперсия по п.1 или 2, содержащая, по меньшей мере, 30 мас.% частиц оксида цинка.

40 17. Оксид цинка в виде частиц, имеющий коэффициент поглощения при 524 нм (E_{524}) в пределах от 0,1 до 1,0 л/г/см, коэффициент поглощения при 450 нм (E_{450}) в пределах от 0,3 до 2 л/г/см, коэффициент поглощения при 360 нм (E_{360}) в пределах от 11 до 20 л/г/см, коэффициент поглощения при 308 нм (E_{308}) в пределах от 11 до 20 л/г/см, максимальный коэффициент поглощения $E(\max)$ в пределах от 12 до 20 л/г/см и $\lambda(\max)$ в пределах от 363 до 377 нм.

45 18. Оксид цинка по п.17, имеющий распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 70 до 130 нм, (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее чем на 35 нм ниже среднего объемного диаметра частицы, и (iii) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее чем на 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

50 19. Солнцезащитный продукт, содержащий оксид цинка или дисперсию, как определено в любом из предшествующих пунктов.

20. Солнцезащитный продукт по п.19, который является прозрачным при нанесении на кожу и имеет изменение белизны ΔL в пределах от 0,3 до 3, предпочтительно 0,9-2,0.

21. Солнцезащитный продукт по п.19 или 20, имеющий показатель белизны в пределах

от 5 до 80%, более предпочтительно от 15 до 60%.

22. Солнцезащитный продукт по любому из пп.19-21, содержащий (а) оксид цинка, имеющий распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 70 до 130 нм, (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр
 5 менее чем на 35 нм ниже среднего объемного диаметра частиц, и (iii) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее чем на 57 нм выше среднего объемного диаметра частицы, и (b) диоксид титана, имеющий распределение размера частиц (i) среднего объемного диаметра частиц в пределах от 24 до 42 нм, (ii) менее 16% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее чем на 15 нм ниже среднего
 10 объемного диаметра частиц, и (iii) более 84% по объему частиц, имеющих объемный диаметр менее чем на 20 нм выше среднего объемного диаметра частицы.

23. Солнцезащитный продукт по п.22, в котором частицы диоксида титана в дисперсии (i) имеют менее 30% по объему частиц с объемным диаметром менее чем на 8 нм, предпочтительно менее чем на 6 нм, ниже среднего объемного диаметра частиц, и/или
 15 (ii) имеют более 70% по объему частиц с объемным диаметром менее чем на 8 нм, предпочтительно менее чем на 6 нм, выше среднего объемного диаметра частиц.

24. Солнцезащитный продукт по п.22 или 23, в котором частицы диоксида титана (i) имеют коэффициент поглощения при 524 нм (E_{524}) менее 2,0, предпочтительно в пределах от 0,1 до 1,0 л/г/см, и/или (ii) имеют коэффициент поглощения при 450 нм (E_{450})
 20 менее 3,0, предпочтительно в пределах от 0,1 до 2,0 л/г/см, и/или (iii) имеют коэффициент поглощения при 360 нм (E_{360}) более 3, предпочтительно в пределах от 4 до 10 л/г/см, и/или (iv) имеют коэффициент поглощения при 308 нм (E_{308}) более 30, предпочтительно в пределах от 35 до 65 л/г/см, и/или (v) имеют максимальный коэффициент поглощения $E(\max)$ в пределах от 40 до 80, предпочтительно от 45 до 75
 25 л/г/см, и/или (vi) имеют $\lambda(\max)$ в пределах от 260 до 290, предпочтительно 265-285 нм.

25. Солнцезащитный продукт по п.22 и 23, содержащий в пределах от 3 до 8 мас.% диоксида титана в виде частиц и в пределах от 1 до 6 мас.% оксида цинка в виде частиц, как определено в любом из пп.1-18.

30

35

40

45

50