

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00108286.8

[43]公开日 2000 年 11 月 29 日

[11]公开号 CN 1274577A

[22]申请日 2000.5.10 [21]申请号 00108286.8
[30]优先权
[32]1999.5.12 [33]EP [31]99109515.9
[71]申请人 霍夫曼－拉罗奇有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 盖伊·伯塞特 吉尔伯特·皮泰特
乔尔·弗朗科伊斯·理查德
多米尼克·西德雷克

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光稳定的化妆品遮光组合物
[57]摘要

本发明涉及一种包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对－甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂(将所述防晒剂之一加入聚合物胶乳中)、以及视需要使用 的其它常规 UV-A 和 UV-B 防晒剂的光稳定化妆品或药物遮光组合物。本 发明还涉及一种通过将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对－甲氧基肉桂酸酯 或盐 UV-B 防晒剂之一加入聚合物胶乳中,而在两者同时使用时加以光稳定 化的方法。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂的光稳定化妆品或药物遮光组合物, 其中将所述防晒剂之一加入聚合物基体中。

2. 根据权利要求 1 的遮光组合物, 它包含加入聚合物基体中的约 0.5-5 % 重量的二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂; 约 1-15 % 重量的对-甲氧基肉桂酸酯或盐防晒剂; 和非必要的其它常规 UV-A 或 UV-B 防晒剂。

3. 根据权利要求 1 的遮光组合物, 它包含加入聚合物基体中的约 1-15 % 重量的对-甲氧基肉桂酸酯或盐防晒剂; 约 0.5-5 % 重量的二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂; 和非必要的其它常规 UV-A 或 UV-B 防晒剂。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项的遮光组合物, 其中所述二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂为 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷, 且所述对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂为对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一项的遮光组合物, 其中所述聚合物胶乳是聚合物颗粒在水相或水基相中的一种稳定胶态分散体, 包括单官能单体和/或多官能单体的聚合物和/或共聚物。

6. 根据权利要求 5 的遮光组合物, 其中所述单官能单体选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯、C₁-C₈ 烷基(甲基)丙烯酸、丙烯酸、苯乙烯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)、甲基丙烯酸三氟乙酯或 2-乙基丙烯酸全氟烷基酯。

7. 根据权利要求 5 的遮光组合物, 其中所述多官能单体选自甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)或二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)。

8. 根据权利要求 5-7 中任何一项的遮光组合物, 其中所述聚合物颗粒的玻璃化转变温度为约 50-100 °C。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项的遮光组合物, 其中所述聚合物胶乳是甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)的共聚物颗粒的一种稳定胶态分散体, 所述共聚物颗粒用甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)进行交联或包含被甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)交联的甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)。

10. 根据权利要求 5-9 中任何一项的遮光组合物, 其中所述聚合物颗

粒具有基体结构，其中二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂均匀分布在整个体积的聚合物颗粒中。

11. 根据权利要求 5-9 中任何一项的遮光组合物，其中所述聚合物颗粒具有一个被聚合物壳所围绕的聚合物核，而所述核包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂。

12. 根据权利要求 11 的遮光组合物，其中所述核/壳颗粒的核和壳部分在所用单体方面具有相同的化学组成。

13. 根据权利要求 11 的遮光组合物，其中所述核/壳颗粒的核和壳部分具有不同的化学组成。

14. 根据权利要求 13 的遮光组合物，其中：

a)所述核由甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)的聚合物和/或共聚物组成，其中用甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)进行交联或包含被甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)交联的甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)；和

b)所述壳由亲水聚合物或氟化聚合物链组成。

15. 根据权利要求 1-14 中任何一项的遮光组合物，它可用作皮肤或人发的化妆品或药物。

16. 一种用于制备聚合物胶乳的方法，其中所述聚合物颗粒具有基体结构，其中二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂均匀分布在整个体积的颗粒中，该方法包括：

a)将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂溶解在单体混合物中；

b)在包含乳化剂的水溶液中，将步骤 a)的溶液预乳化；

c1)将步骤 b)的预乳液连续加入包含引发剂水溶液的反应器中；或

c2)将步骤 b)的少量预乳液加入包含引发剂水溶液的反应器中，这样可得到种子聚合物颗粒，然后连续加入剩余的预乳液。

17. 一种用于制备聚合物胶乳的方法，其中所述聚合物颗粒具有一个被聚合物壳所围绕的聚合物核，该方法包括两步乳液聚合反应，其中第一步聚合反应得到核聚合物颗粒，然后第二步聚合得到具有至少一个围绕所述核的壳的聚合物颗粒。

18. 一种在遮光组合物中将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂与对-甲氧基

肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂的混合物光稳定化的方法，该方法包括，将所述防晒剂之一加入聚合物胶乳中。

19. 基本上描述如上、尤其参考实施例的本发明。

说明书

光稳定的化妆品遮光组合物

5 本发明涉及光稳定的化妆品或药物遮光组合物，用于针对波长 280-400 纳米的紫外线(UV-A/UV-B)来保护人的表皮或头发。

更具体地说，本发明涉及一种包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂的光稳定遮光组合物，其中将一种防晒剂加入聚合物基质中。

10 美国专利 5372804(Chesebrough-Pond's)涉及包含至少一种遮光剂的化妆品组合物，其中所述遮光剂被承载在聚合物胶乳颗粒中或其上。聚合物胶乳颗粒可将遮光剂很好地沉积在头发或皮肤上。具体公开的遮光剂包括二苯甲酮化合物、二苯甲酰基甲烷衍生物和肉桂酸酯或盐衍生物如对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(PARSOL®MCX)。所用聚合物胶乳颗粒可以是具有良好成膜性能的任何聚合物材料。该聚合物颗粒可基本上是固体或可以是多孔的，且其粒径为约 10-1000 纳米。为了得到具有良好成膜特性的聚合物，要求该化妆品组合物具有低的低玻璃化转变温度，在约 30 °C 的正常使用温度的范围内。

上述美国专利只介绍可将遮光剂加入基质中以实现促进沉积的优点。

20 所述美国专利没有涉及光稳定性问题，该问题由于 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(PARSOL®1789)在光下与其它遮光剂，尤其是与对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(PARSOL®MCX)的相互作用而产生。

欧洲专利公开 EP-0514491B1 和欧洲专利公开 EP0780119A1 描述了基于 UV-A 防晒剂二苯甲酰基甲烷衍生物并用 3,3-二苯基丙烯酸酯或盐衍生物加以光稳定的化妆品遮光组合物。但这种稳定作用不能防止肉桂酸酯或盐衍生物如对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯与二苯甲酰基甲烷衍生物如 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷之间的光化学相互作用。

25 现已发现，包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂的遮光组合物的光稳定性可通过将所述遮光剂之一加入聚合物胶乳中而提高。

30 因此，本发明一方面涉及一种将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂和对-甲

氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂在遮光组合物中的混合物加以光稳定化的方法，该方法包括将所述遮光剂之一加入聚合物胶乳中。

另一方面，本发明涉及一种遮光组合物，以所述组合物总重为基，其包含：

- 5 约 0.5-5 % 重量的加入聚合物胶乳中的二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂，
约 1-15 % 重量的对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂；和
非必要的其它常规 UV-A 和 UV-B 防晒剂。

再一方面，本发明涉及遮光组合物，以所述组合物总重为基，其包含：
约 1-15 % 重量的加入聚合物胶乳中的对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防

10 晒剂；

约 0.5-5 % 重量的二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂，和
非必要的其它的常规 UV-A 和 UV-B 防晒剂。

关于 UV-A 防晒剂所涉及的二苯甲酰基甲烷，优选的化合物是以商品名 PARSOL®1789 售卖的 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷。

- 15 其它合适的这种具体类型的化合物为： 2-甲基二苯甲酰基甲烷、 4-甲基二苯甲酰基甲烷、 4-异丙基二苯甲酰基甲烷、 4-叔丁基二苯甲酰基甲烷、 2,4-二甲基二苯甲酰基甲烷、 2,5-二甲基二苯甲酰基甲烷、 4,4'-二异丙基二苯甲酰基甲烷、 2-甲基-5-异丙基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷、 2-甲基-5-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷、 2,4-二甲基-4'-甲氧基二苯甲酰基
20 甲烷和 2,6-二甲基-4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷。

- 本文所用的术语“对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂”是指各种衍生物衍生物如，对-甲氧基肉桂酸 2-乙氧基乙基酯、对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基(或戊基)酯、对-甲氧基肉桂酸钾、对-甲氧基肉桂酸钠、对-甲氧基肉桂酸铵、对-甲氧基肉桂酸的伯胺、仲胺或叔胺的盐如单-、二-、三-乙醇胺盐
25 和类似物。优选的是以 PARSOL®MCX 售卖的对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯。

- 本文所用的术语“聚合物胶乳”是指聚合物颗粒在水相或水基相中的一种稳定胶态分散体，其中包含单官能单体和/或多官能单体的聚合物和/或共聚物。将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B
30 防晒剂加入该聚合物基质中。

本文所用的术语“单官能单体”包括(甲基)丙烯酸 C₁-C₈烷基酯如丙烯

酸 2-乙基己酯、 C_1-C_8 烷基(甲基)丙烯酸、丙烯酸、苯乙烯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、甲基丙烯酸三氟乙酯、2-乙基丙烯酸全氟烷基酯和类似物。

本文所用的术语“多官能单体”包括甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)和类似物。

优选的聚合物胶乳是甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)的共聚物颗粒的一种稳定胶态分散体，用甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)进行交联或包含用甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)交联的甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)。

10 聚合物颗粒可具有基体结构，其中二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂均匀分布在整个体积的聚合物颗粒中，或聚合物颗粒具有一种储存结构。

本文所用的术语“储存结构”是指颗粒具有被聚合物壳所围绕的聚合物核，而该核则包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂。

一方面，核/壳聚合物颗粒的核和壳部分可在所用单体方面具有相同的化学组成。所用的合适单体是以上所列的单官能和多官能单体。

另一方面，核/壳聚合物颗粒的核和壳部分可具有不同的化学组成。这时，用于核/壳颗粒的核部分的单体还可包括以上所列的单官能和多官能单体。用于核/壳颗粒的壳部分的单体适合包括亲水的或氟化的单体。

优选的核/壳颗粒包括这样一些颗粒，其中：

a)所述核由甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)的聚合物和/或共聚物组成，其中用甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)进行交联或包含被甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)交联的甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)。

b)所述壳由亲水聚合物或氟化聚合物链组成。

亲水聚合物壳通过将包含羧酸基团的单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、具有羟基的单体如(甲基)丙烯酸羟 C_1-C_6 烷基酯、(HEMA)和丙烯酰胺(AAm)进行共聚而得到。合适的(甲基)丙烯酸羟 C_1-C_6 烷基酯是甲基丙烯酸羟乙基酯。

氟化聚合物壳通过将丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯(MMA)或甲基丙烯酸

异冰片基酯(IBOMA)与氟化单体如甲基丙烯酸三氟乙酯(TRIFEMA)或 2-乙基丙烯酸全氟烷基酯(PF2EA)进行共聚而得到。

所述核可被一个壳或被两个或多个壳所围绕，其中第一壳围绕着核，以下的壳则可由相同聚合物或不同聚合物形成，例如第一壳可由亲水聚合物形成而以下的壳可由氟化聚合物形成，反之亦然。

如果核或壳不是由相同的聚合物颗粒形成，可得到具有各种形态结构的双组分核-壳聚合物，如 Chen 等人在 大分子 1991,24,3779-3787 中所述。

以上定义的聚合物颗粒的玻璃化转变温度为约 50-100 °C。玻璃化转变温度可通过选择各单体的起始含量和通过用上述多官能单体进行交联而调节至给定值。一般来说，较高的交联剂含量可提高玻璃化转变温度，而增加丙烯酸酯单体的烷基链长则会降低聚合物胶乳的玻璃化转变温度。此外，聚合物胶乳的玻璃化转变温度可通过提高防晒剂如 PARSOL®1789 的加入量而降低。

与用于壳部分的聚合物的玻璃化转变温度相比，用于核部分的聚合物的玻璃化转变温度可以相同或不同。

其中将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂引入基体中的包含聚合物颗粒的聚合物胶乳可通过包括交联步骤在内的乳液聚合反应而制成。因此，所得聚合物颗粒的玻璃化转变温度大于 50 °C，优选大于 70 °C。

玻璃化转变温度是一个重要的参数，因为聚合物颗粒必须在储存温度下为玻璃态，这样该体系才具有高稳定性和紧密性。

早就已知通过乳液聚合反应来制备胶乳聚合物。例如，美国专利 5189107 提出，具有均匀粒径的胶乳聚合物可通过在聚合反应中使用胶乳种子而得到，这样可更好地控制粒径分布。

因此，本发明还包括一种用于制备具有基体结构的聚合物颗粒的方法，其中二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂均匀分布在整个体积的颗粒中，该方法包括：

a)将二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂溶解在单体混合物中；

b)在包含乳化剂的水溶液中，将步骤 a)的溶液预乳化；

c1)将步骤 b)的预乳液连续加入包含引发剂水溶液的反应器中或

c2)将步骤 b)的少量预乳液加入包含引发剂水溶液的反应器中, 这样可得到种子聚合物颗粒, 然后连续加入剩余的预乳液。

步骤 c1 或 c2 时的反应器温度为约 70-90 °C, 优选约 80 °C。

- 5 通过上述乳液聚合反应而得到的胶乳由具有基体结构的聚合物颗粒的胶态分散体组成, 其中二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂均匀分布在整个体积的颗粒中。

包含具有储存结构的聚合物颗粒的胶乳可通过两步乳液聚合反应法而得到, 其中第一步聚合得到核聚合物颗粒, 第二步聚合得到具有至少一个围绕所述核的壳的聚合物颗粒。

- 10 第一步聚合反应可按照以上在步骤 a)、b)、c1)和 c2)中所述来进行。

第二步聚合反应包括另一乳液聚合反应过程, 它在第一步聚合反应制成的胶乳的存在下且不存在遮光剂的情况下, 使用与第一步相同或不同的单体, 按照步 b)、c1)和 c2)来进行。

- 15 在本发明的一个实施方案中, 第二步聚合反应包括, 加入包含羧酸基团的单体如丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MMA)、具有羟基的单体如(甲基)丙烯酸羟 C₁-C₆ 烷基酯、(HEMA)和丙烯酰胺(AMD)。

在本发明的另一例中, 第二步聚合反应包括, 加入包含丙烯酸酯的单体如甲基丙烯酸甲酯(MMA)或甲基丙烯酸异冰片基酯(IBOMA)和氟化单体如甲基丙烯酸三氟乙酯(TRIFEMA)或 2-乙基丙烯酸全氟烷基酯(PF2EA)。

- 20 本发明的核/壳颗粒还可通过一种逆向核/壳聚合反应而制成, 其中首先制备出壳部分, 然后在壳物质的存在下将核单体进行聚合。

核部分与壳部分的重量比合适地为约 1-10。

合适的乳化剂为阴离子和非离子表面活性剂, 优选阴离子表面活性剂。

- 25 可以使用常规的阴离子表面活性剂如烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基琥珀酸盐、磺基琥珀酸烷基酯、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐, 尤其是其钠、镁、铵以及单-、二-和三乙醇胺盐。所述烷基一般包含 8-18 个碳原子, 而且可以是不饱和的。

- 30 合适的非离子表面活性剂也是脱水山梨醇衍生物, 由 ICI Americas Incorporated, Wilmington 以商品名 TWEEN 售卖。优选的是聚氧化乙烯-脱水山梨醇-脂肪酸酯如聚氧化乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯, 以商品名

TWEEN 20(ICI Chemicals)售卖。

其它合适且优选的表面活性剂为 ABEX® 3594(Rhone-Poulenc)或 DOWFAX®8390(Dow Chemical)。

5 本文所用的术语“引发剂溶液”是指过氧化物、过磷酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐、有机过氧化物及其盐的一种水溶液。优选的是过硫酸铵。

聚合物颗粒的粒径为约 100-500 纳米，优选约 100-400 纳米，更优选约 250-350 纳米。

适宜的是，本发明的遮光组合物还可包含其它的常规 UV-A 和 UV-B 防晒剂。

10 术语“常规 UV-B 防晒剂”，即最大吸收在约 290-320 纳米的物质，是指以下的 UV-B 防晒剂：

---丙烯酸酯如 2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯(氟双苯丙烯酸辛酯,PARSOL®340)、2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸乙基酯和类似物；

15 ---樟脑衍生物如甲基亚苄基樟脑(PARSOL®500)、3-亚苄基樟脑、樟脑苯扎甲基硫酸铵、多丙烯酰氨基甲基亚苄基樟脑、磺基亚苄基樟脑、磺基甲基亚苄基樟脑、对苯并呋喃酮亚基二樟脑磺酸和类似物；

---包含苯并丙二酸酯基团的有机硅氧烷化合物，如欧洲专利公开 EP0358584B1、EP0538431B1 和欧洲公开 EP0709080A1 和 EP0897716A2 所述。

20 ---颜料如微粒化 TiO_2 和类似物。术语“微粒化”是指粒径为约 5-200 纳米，特别是约 15-100 纳米。 TiO_2 颗粒还可涂有金属氧化物如铝或锆的氧化物，或涂有有机涂层如多元醇、甲聚硅氧烷、硬脂酸铝、烷基硅烷。这些涂层是本领域熟知的。

25 ---咪唑衍生物如 2-苯基苯并咪唑磺酸及其盐(PARSOL®HS)。2-苯基苯并咪唑磺酸的盐为，例如碱金属盐如钠盐或钾盐、铵盐、吗啉盐、伯、仲和叔胺的盐，如单乙醇胺盐、二乙醇胺盐和类似物。

---水杨酸酯衍生物如水杨酸异丙基苄基酯、水杨酸苄基酯、水杨酸丁酯、水杨酸辛酯(NEO HELIOPAN OS)、水杨酸异辛酯或水杨酸高薄荷酯(水杨酸三甲环己酯，HELIOPAN)和类似物；

30 ---三嗪酮衍生物如辛基三嗪酮(UVINUL T-150)、二辛基丁酰氨基三嗪酮(UVASORB HEB)和类似物。

---术语“常规 UV-A 防晒剂”，即最大吸收在约 320-400 纳米的物质，是指以下的 UV-A 防晒剂：

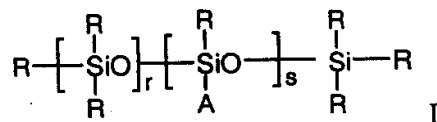
---二苯甲酰基甲烷衍生物如 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷 (PARSOL®1789)、二甲氧基二苯甲酰基甲烷、异丙基二苯甲酰基甲烷和类似物；

---苯并三唑衍生物如 2,2'-亚甲基-二-(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(TINOSORB M)和类似物；

---三嗪衍生物如 2,2'-[6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基]二[5-[2-乙基己基)氧基]-；以商品名 TINOSORB S 购自 Ciba Speciality Chemicals Holding Switzerland。

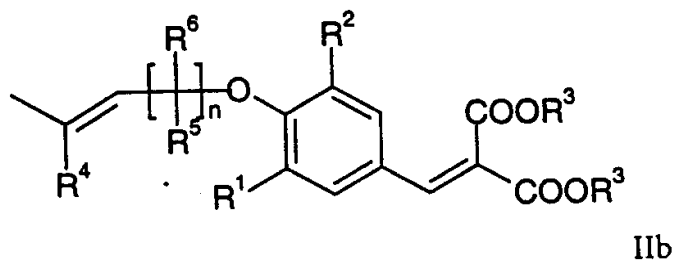
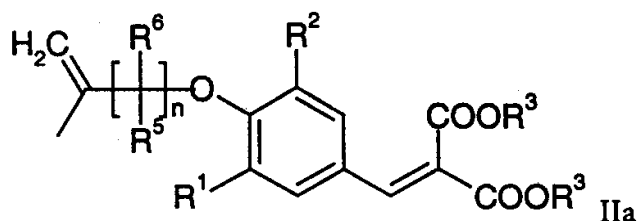
---颜料如微粒化 ZnO 和类似物。术语“微粒化”是指粒径为约 5-200 纳米，特别是约 15-100 纳米。ZnO 颗粒还可涂有金属氧化物如铝或锆的氧化物，或涂有有机涂层如多元醇、甲聚硅氧烷、硬脂酸铝、烷基硅烷。这些涂层是本领域熟知的。

15 合适的有机硅氧烷化合物概括描述于欧洲专利 EP0538431B1，即，具有通式 I 的化合物，



其中：R 表示 C₁₋₆ 烷基或苯基；

20 A 表示具有结构式 IIa 和/或 IIb 的基团；



其中:

R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子、羟基、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 烷氧基;

R^3 表示 C_{1-6} 烷基;

R^4 表示氢原子或 C_{1-6} 烷基;

5 R^5 和 R^6 分别独立地表示氢原子或 C_{1-6} 烷基;

r 为 0-250;

s 为 1-20;

$r+s$ 至少为 3;

n 为 1-6;

10 术语“ C_{1-6} 烷基”是指甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、戊基和新戊基的基团。

术语“ C_{1-6} 烷氧基”是指相应的烷氧基。

残基 R 优选为甲基。

15 残基 R^1 和 R^2 优选为氢原子、甲氧基或乙氧基, 更优选氢原子, 或 R^1 和 R^2 之一为氢原子且另一个为甲基、甲氧基或乙氧基。

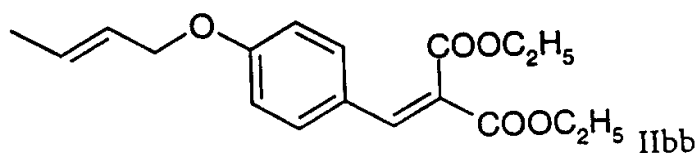
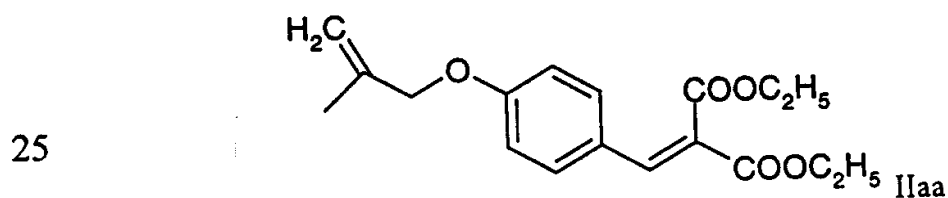
残基 R^3 优选为甲基或乙基, 更优选乙基。

优选的是, R^4 为氢原子或甲基, R^5 和 R^6 为氢原子且 n 为 1。

在上述有机硅氧烷中, 欧洲专利公开 EP0709080A1 且在本文中称作: 聚硅氧烷 A “的以下通式 I 有机硅氧烷化合物是优选的。聚硅氧烷 A 是一
20 种具有以上结构式 I 的化合物, 其中:

R 表示甲基;

A 表示具有结构式 IIaa 和/或 IIbb 的基团;



30

r 为约 4 的统计平均值;

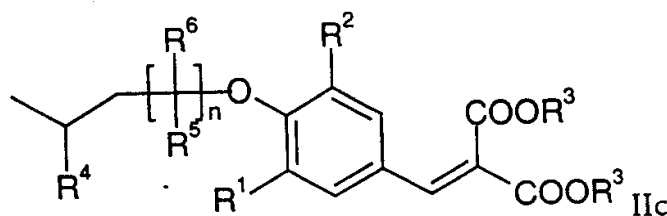
s 为约 60 的统计平均值。

如果 A 分别表示具有结构式(IIa 和 IIb)或结构式(IIaa 和 IIbb)的基团, 那么分别具有结构式 IIa 或 IIaa 发色团残基 A 的聚硅氧烷单元与分别具有结
5 构式 IIb 或 IIbb 发色团残基 A 的聚硅氧烷单元的比率并不严格要求。

其它合适的有机硅氧烷化合物描述于欧洲专利 EP0358584B1, 即, 具有通式 I 的化合物, 其中:

R 表示甲基;

A 表示具有结构式 IIc 的基团



其中 R¹-R⁶ 和 n 描述如上。

新遮光组合物的制备, 尤其是护肤制剂以及相应日常化妆品防晒制剂的制备是本领域熟练技术人员熟知的, 包括: 在防晒剂常用的化妆品基料中, 加入包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-
20 B 防晒剂以及视需要使用的其它常规 UV-B 防晒剂和/或 UV-A 防晒剂的聚合物胶乳。

在本发明的化妆品组合物中, 聚合物胶乳颗粒用作二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂或对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂的载体。

聚合物颗粒在该胶乳中的固体含量合适地为约 10-50 % 重量。

25 该胶乳包含二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂, 其合适量为约 5-30 % 重量, 优选约 5-15 % 重量, 更优选约 6-10 % 重量; 或该胶乳包含对-甲氧基肉桂酸酯或盐 UV-B 防晒剂, 其量为约 1-15 % 重量, 优选约 2-8 % 重量, 更优选约 5 % 重量。

常规 UV-B 防晒剂和/或 UV-A 防晒剂的量并不严格要求。合适的量为,

30 例如:

“聚硅氧烷 A”:	约 0.5-15 % 重量
PARSOL®340:	约 0.5-10 % 重量
PARSOL®5000:	约 0.5-4 % 重量
PARSOL®HS:	约 0.5-10 % 重量
TINOSORB M:	约 0.5-10 % 重量
TiO ₂ :	约 0.5-25 % 重量
ZnO:	约 0.5-20 % 重量

5 本发明的遮光组合物可用作化妆品或药物配方。本文所用的术语“化妆品”表示用于养护、改善或恢复皮肤和头发的局部制剂。本文所用的术语“药物”表示用于治疗和预防疾病的局部制剂，包括含有起药用效果的活性成分的各种制剂。

10 本发明组合物适合剂型为洗剂、凝胶、固体棒、乳液(如，霜、奶)，或离子或非离子两亲类脂物的泡状分散体、气溶胶、喷洒剂、泡沫、粉末、洗发剂、头发调理剂或漆或化妆品等，另外参见，防晒剂、开发、评估和调节因素(由 N.Y.Lowe,N.A.Shaath,Marcel Dekker,Inc.New York and Basel,1990 编辑)。

本领域熟练技术人员已知的赋形剂和助剂都可用于制备这些剂型，如油、蜡、醇、多元醇等，尤其是脂肪酸、酯、脂肪醇、以及乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油等。

15 该配方还可包含其它的助剂，如其它溶剂、增稠剂、润滑剂、乳化剂、润湿剂、表面活性剂、防腐剂、消泡剂、香料、油、蜡、低级多元醇和一元醇、推进剂、硅氧烷、着色剂和颜料等。

为了保护头发，合适的配方为洗发剂、调理剂、洗剂、凝胶、乳液、分散体、漆等。

这些配方的制备是本领域熟练技术人员熟知的。

20 以下实施例用于详细说明本发明而不是以任何方式进行限定。

实施例 1

玻璃化转变温度的测定

由胶乳制成聚合物膜。将胶乳干燥，水分挥发并使所加聚合物颗粒凝聚并形成裂化膜。通过示差扫描量热法(DSC)，使用 DSC Mettler TC11 设备

来测定玻璃化转变温度。以 10 °C/分钟的加热速率，将膜样品在密闭铝盘中在 30 °C/130 °C 的温度范围内扫描。

实施例 2

颗粒填充量的测定

- 5 加入聚合物颗粒的二苯甲酰基甲烷 UV-A 防晒剂的量(填充量)测定如下:

PARSOL®1789 在颗粒内的含量(颗粒填充量)测定是使用在 357 纳米波长工作的 UV 光谱计进行的。将已知量的聚合物膜加入包含四氢呋喃(THF)的烧瓶中。该溶剂将胶乳微颗粒溶胀并将微胶囊化 PARSOL®1789 溶解。测定 PARSOL®1789 的吸收并与参考溶液样品(校正曲线)进行比较以确定聚合物膜中的实际 PARSOL® 含量。加入比率定义为加入聚合物颗粒中的 PARSOL® 1789 重量(使用 UV 技术测定)相对聚合物重量的比率。微胶囊化产率定义为加入聚合物颗粒中的 PARSOL®1789 重量(使用 UV 技术测定)相对所加 PARSOL®1789 总重的比率。

15

实施例 3

光稳定效果的测定

光稳定效果通过以下描述的方法来测定。由固体含量和测得的 PARSOL®1789 填充量计算出得到相当于 1 % 重量 PARSOL®1789 所需的胶乳量，加入 2 % 重量 PARSOL®MCX，加入 30 % TWEEN 20，最后用蒸馏水补充至 100 % 重量。

20

将 20 毫克的以上制备的溶液喷洒到玻璃板(10 厘米²)上。干燥 30 分钟之后，用 10MED 照射 3 个相同的样品。将样品浸渍在 THF 中，然后放在超声波中 15 分钟。同时蒸发这 3 个样品的 THF，然后将 2 毫升甲醇加入蒸发物中。最后过滤该样品并用 HPLC 进行分析。

25

实施例 4

包含 EGDMA 的胶乳的制备

步骤 a)PARSOL®1789 的溶液

在以下单体的混合物中制备出 58.9 克 PARSOL® 1789 的溶液： 303.9 克 MMA、 9.4 克 AA、 4.7 克 ALMA、 15.7 克 EGDMA。

30

步骤 b)预乳液

在聚乙烯容器中，将 120.0 克软化水与 ABEX® 3594 表面活性剂的 5.9

克水溶液(36 % 固体含量)在轻微聚搅拌下进行混合。搅拌(8000rpm)下, 将步骤 a)的 PARSOL®1789 溶液连续加入该含水混合物中 30 分钟。

步骤 c2)聚合

将 3 % 重量的预乳液和过硫酸铵溶液加料到含水反应器中, 然后加热至 80 °C。15 分钟之后, 在 80 °C 下连续加入剩余的预乳液 3.5 小时。然后将该胶乳在 80 °C 下固化 120 分钟。将反应器温度降至 60 °C, 然后将氧化还原体系(过氧化叔丁基/ Na_2^2O_5)加料到反应器中以消除残余的单体。将温度保持在 60 °C 30 分钟。最后将胶乳冷却至室温, 过滤通过 50 μm 筛, 然后用 20 % 重量氢氧化钠中和至 pH 值 7.3。该胶乳的固体含量为 46.1 % 重量。该胶乳中的聚合物颗粒的粒径为约 260 纳米。玻璃化转变温度为 83.5 °C。

在胶乳的固体部分中, PARSOL®1789 含量为 12.9 % 重量, 而在胶乳中的含量为 6 % 重量。

实施例 5

包含 IBOMA 的胶乳的制备

15 步骤 a)PARSOL®1789 的溶液

在以下单体的混合物中制备出 58.9 克 PARSOL®1789 的溶液: 249.5 克 MMA、9.7 克 AA、9.7 克 ALMA、64.8 克 IBOMA。

步骤 b)预乳液

在聚乙烯容器中, 将 132.8 克软化水与 ABEX®3594 表面活性剂的 5.9 克水溶液(36 % 固体含量)在轻微聚搅拌下进行混合。搅拌(8000rpm)下, 将步骤 a)的 PARSOL®1789 溶液连续加入该含水混合物中 30 分钟。

步骤 c2)聚合

将 3 % 重量的预乳液和引发剂溶液加料到含水反应器中, 然后加热至 80 °C。15 分钟之后, 在 80 °C 下连续加入剩余的预乳液 3.5 小时。然后将该胶乳在 80 °C 下固化 120 分钟。将反应器温度降至 60 °C, 然后将氧化还原体系(过氧化叔丁基/ Na_2^2O_5)加料到反应器中以消除残余的单体。将温度保持在 60 °C 30 分钟。最后将胶乳冷却至室温, 过滤通过 50 μm 筛, 然后用 20 % 重量氢氧化钠中和至 pH 值 7.3。该胶乳的固体含量为 445.2 % 重量。该胶乳中的聚合物颗粒的粒径为约 303 纳米。玻璃化转变温度为 90.0 °C。

30 在胶乳的固体部分中, PARSOL®1789 含量为 13.3 % 重量, 而在胶乳中的含量为 6 % 重量。

实施例 6

类似于实施例 4，制备出在聚合阶段包含官能亲水单体的改性聚合物基体的组合物。下表 I 给出了组成和结果：

表 I

号	% MMA	% AA	% ALMA	% EGDMA	亲水单 体, %	Tg ℃	测得的 PARSOL® 1789, %	测得的固 体含量, %	平均粒 径, 纳米
i	85	3	1.5	5	HEMA-5.5	83.8	13.1	46.6	275
ii	88.5	3	1.5	5	HEMA-2	93.5	15	43.9	262
iii	88.5	3	1.5	5	HPMA-2	89.8	12.8	47.2	269
iv	88.5	3	1.5	5	AMPS-2	85.6	12.4	46.2	287
v	88.5	3	1.5	5	AA-5	113.3	12.4	44.5	264
vi	88.5	3	1.5	5	AMD-1	89	12.5	45.5	256

5

实施例 7

按照类似于实施例 4 的步骤制备出表 II 的组合物，但在加入 80 % 预乳液之后加入亲水单体(甲基丙烯酸或丙烯酸)：

表 II

号	% MMA	% AA	% ALMA	% EGDMA	亲水单 体, %	Tg ℃	测得的 PARSOL® 1789, %	测得的固 体含量, %	平均粒 径, 纳米
vii	86.5	3	2	5	AA-3.5	79.5	14.3	45.3	336
viii	86.5	3	1.5	5	AMA-3.5	86.5	12	45.9	303

实施例 8

10

核-壳纳米颗粒通过两步乳液聚合反应而制成。将纳米颗粒(使用 DOWFAX 8390 作为预乳液中的表面活性剂，类似于实施例 4 而制成)的分散体用作种子，在核颗粒周围聚合形成聚合物壳，这样可得到没有防晒剂且包括亲水单体的聚合物膜。下表 III 汇总了几种单体混合物：

表 III

混合物	MMA	MAA	HEMA	EGDMA	ALMA
1	41%	15%	40%	2%	2%
2	61%	10%	25%	2%	2%
3	73.5%	7.5%	15%	2%	2%
4	81%	15%	-	2%	2%

15

壳的聚合反应按照所述而进行，无需稀释种子胶乳。但将与用于制备聚合物壳的单体量相同量的水加入聚合反应中以形成壳。因此，种子胶乳和最终的核-壳胶乳具有相同的固体含量。下表 IV 给出了组成和结果：

表 IV

样品	种子胶乳 % SC* % PARSOL®1789	单体 混合物 No 所加的 %	Tg, ℃	测得的 PARSOL® 1789(%)	测得的固体 含量(%)	平均粒径 (纳米)
ix	30 20	1 10	75.1 102.1	15.4	30.3	137
x	40 15	2 20	88.9 140.9	9.4	37.5	281
xi	40 15	4 20	95.4 137.4	9.9	38.9	367
xii	50 15	3 20	95.8 140.4	10.6	47.2	315
xiii	50 20	3 20	87.6 135.2	13	46.4	318
xiv	50 20	4 20	89.9 110.5	14	46.8	314

5 SC* 固体含量

这些胶乳具有两个玻璃化转变温度 Tg，第一 Tg 与核聚合物有关，第二 Tg 与壳聚合物有关。

实施例 9

10 按照类似于实施例 4 和 5 的方式，制备出胶乳，其中将 PARSOL®MCX 加入聚合物颗粒中。

以下实施例 10 和 11 涉及防晒组合物。所选的简称和商品名含义如下：

ARLACEL P135

PEG-30 二元共聚羟基硬脂酸酯，由 ICI 售卖

ARLAMOLE

POP-(15)-硬脂醇，由 ICI 售卖

ARLAMOL HD

七甲基壬烷，由 ICI 售卖

BHT	丁基羟基甲苯(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)
BRIJ 72	POE-(2)-硬脂醇, 由 ICI 售卖
BRIJ 721	POE-(21)-硬脂醇, 由 ICI 售卖
EDETA BD	EDTA 二钠, 由 BASF 售卖
LANETTE O	鲸蜡醇, 由 Henkel 售卖
PARSOL®340	氰双苯丙烯酸辛酯, 由 Roche 售卖
PARSOL®1789	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷, 由 Roche 售卖
PARSOL®5000	甲基亚苄基樟脑, 由 Roche 售卖
PARSOL®HS	苯基苯并咪唑磺酸, 由 Roche 售卖
PARSOL®MCX	对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯, 由 Roche 售卖
pH 值 ENONIP	苯氧基乙醇(和)对羟基苯甲酸甲酯(和)对羟基苯甲酸丁酯(和)对羟基苯甲酸乙酯(和)对羟基苯甲酸丙酯, 由 NIPA 售卖
丙二醇	1,2-丙二醇, 由 BASF 售卖
SILIBIONE oil 70047 V20	环甲聚硅氧烷, 由 Rhone-Poulence 售卖
SILICONE 1404 Fluid	环甲聚硅氧烷&二甲聚硅氧烷, 由 Dow Corning 售卖
SILICONE 5225 C Formulation Aid	环戊硅氧烷&二甲聚硅氧烷共聚多元醇, 由 Dow Corning 售卖
SILICONE DC 344	环甲聚硅氧烷, 由 Dow Corning 售卖
SILICONE DC 5200	二甲聚硅氧烷共聚多元醇, 由 Dow Corning 售卖
UMORDANT P	乳酸钠&Na-PCA&脲&水解植物蛋白&天冬氨酸

实施例 10

包含 23 % 重量的按照实施例 4 所得微胶囊化 PARSOL® 1789 的防晒 O/W 洗剂的制备。

成份	% w/w
ARLAMOLE	5.00
ARLAMOL HD	5.00
BRIJ 72	3.00
BRIJ 721	2.00
ARLACEL P135	0.50
LANETTE O	5.00
硬脂酸	1.50
SILBIONE Oil 70047V20	1.00
BHT	0.10
PHENONIP	0.60
去离子水, 补充至	100.00
黄原胶 1 % 溶液	6.00
丙二醇	4.00
UMORDANT P	1.00
PARSOL® 1789 微胶囊化	23.00
PARSOL® MCX	5.00

将包含 UV 滤光物质的有机相加热至 75 °C, 然后在搅拌下加入预热的
水相(75 °C)。将所得乳液冷却至室温。

实施例 11

- 5 包含 23 % 重量的按照实施例 4 所得微胶囊化 PARSOL® 1789 的防晒
O/W 洗剂的制备。

成份	% w/w
SILICONE 1401 Substantivity Aid Fluid	10.00
SILICONE 3225C Formulation Aid	10.00
SILICONE DC 344	10.00
SILICONE DC 5200	2.00
EDETA BD	0.10
PHENONIP	0.60
PARSOL® HS	3.00

00.05.10

甘油	5.00
去离子水, 补充至	100.00
PARSOL® 1789 微胶囊化	23.00
氢氧化钠 10 %, 中和至	pH7

将包含 UV 滤光物质的有机相加热至 75 °C, 然后在搅拌下加入预热的水相(75 °C)。将所得乳液冷却至室温。