



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111867548 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 28

(21) 申请号 201980020572.7

(22) 申请日 2019.03.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111867548 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(30) 优先权数据
18162872.8 2018.03.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/056876 2019.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/180038 EN 2019.09.26

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 克里斯蒂娜·门得洛克-埃丁格
亚历山大·斯考里福柯-波斯考克

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258
专利代理师 赵萌

(51) Int.Cl.
A61K 8/31 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 0239972 A1, 2002.05.23
EP 1317918 A1, 2003.06.11
US 6030607 A, 2000.02.29

审查员 李昊保

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称
表面组合物

(57) 摘要
本发明涉及表面组合物,所述表面组合物包含至少一种极性油和平均粒径为至多300nm的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,以及涉及此类微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯用于减少此类油至表面的转移的用途。

1. 一种表面组合物,所述表面组合物包含极性指数小于55 mN/m的至少一种极性油,其中所述组合物还包含通过激光衍射测定的平均粒径 D_{n50} 选自50 nm至300 nm的范围的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,其中所述极性油选自由以下项组成的组:硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、辛酸/癸酸甘油三酯、己二酸二异丙酯、酒石酸C12-13烷基酯和椰油基甘油酯以及它们的混合物,其中所述所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯是固体无定形的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,其中所述表面组合物为水包油(O/W)乳液形式,所述水包油乳液包含在O/W乳化剂存在下分散于水相中的油相,其中每种极性油的量选自基于所述表面组合物的总重量的1重量%至30重量%的范围,并且其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的量选自基于所述表面组合物的总重量的0.1重量%至20重量%的范围。

2. 根据权利要求1所述的表面组合物,其中所述至少一种极性油的极性指数选自1 mN/m至40 mN/m的范围。

3. 根据权利要求2所述的表面组合物,其中所述至少一种极性油的极性指数选自1 mN/m至10 mN/m的范围和/或25 mN/m至40 mN/m的范围。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中每种极性油的量选自基于所述表面组合物的总重量的2重量%至25重量%的范围。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中每种极性油的量选自基于所述表面组合物的总重量的3重量%至20重量%的范围。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的量选自基于所述表面组合物的总重量的0.2重量%至15重量%的范围。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的量选自基于所述表面组合物的总重量的0.3重量%至10重量%的范围。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的平均粒径 D_{n50} 选自120 nm至280 nm的范围。

9. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的平均粒径 D_{n50} 选自150 nm至220 nm的范围。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的特征在于在320 nm下的比吸光度 $E_{1/1} \geq 780$ 。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中将微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯以其水性分散体的形式掺入所述表面组合物中。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述表面组合物是含有油相和水相的乳液。

13. 根据权利要求12所述的表面组合物,其中所述油相的量选自基于所述表面组合物的总重量的10重量%至60重量%的范围。

14. 根据权利要求12所述的表面组合物,其中所述油相的量选自基于所述表面组合物的总重量的15重量%至50重量%的范围。

15. 根据权利要求12所述的表面组合物,其中所述油相的量选自基于所述表面组合物的总重量的15重量%至40重量%的范围。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述水包油乳液包含在磷酸

酯乳化剂存在下分散于水相中的油相。

17. 根据权利要求1至3中任一项所述的表面组合物,其中所述水包油乳液包含在鲸蜡基磷酸酯存在下分散于水相中的油相。

18. 通过激光衍射测定的平均粒径选自50 nm至300 nm的范围的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯用于减少表面组合物中所含有的极性油至表面的转移的用途,其中所述极性油选自由以下项组成的组:硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、辛酸/癸酸甘油三酯、己二酸二异丙酯、酒石酸C12-13烷基酯和椰油基甘油酯以及它们的混合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯是固体无定形的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,并且其中所述表面组合物为水包油(O/W)乳液形式,所述水包油乳液包含在O/W乳化剂存在下分散于水相中的油相。

19. 一种减少极性油至表面的转移的方法,所述方法包括将通过激光衍射测定的平均粒径选自50 nm至300 nm的范围的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯添加至包含所述极性油的表面组合物中,其中所述极性油选自由以下项组成的组:硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、辛酸/癸酸甘油三酯、己二酸二异丙酯、酒石酸C12-13烷基酯和椰油基甘油酯以及它们的混合物,其中所述微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯是固体无定形的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,并且其中所述表面组合物为水包油(O/W)乳液形式,所述水包油乳液包含在O/W乳化剂存在下分散于水相中的油相。

20. 权利要求19所述的方法,其中所述表面为玻璃或塑料表面。

表面组合物

[0001] 本发明涉及表面组合物,所述表面组合物包含至少一种极性油和平均粒径为至多300nm的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,以及涉及此类微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯用于减少此类油至表面的转移的用途。

[0002] 多年来,防晒产品已经有了很大的发展。早期的配方旨在针对UV-B辐射保护使用者,因为曾经认为UV-B射线是导致皱纹、皮肤疾病和皮肤癌的最重要因素。然而,最近的研究已表明,UV-A辐射在日光伤害和皮肤疾病(例如红斑狼疮和黑素瘤和非黑素瘤皮肤癌)的发展中是同等或者甚至更重要的。因此,当今的重点是消除尽可能多的UVA(320-400nm)和/或UVB(280-320nm)光。因此,对表现出高SPF(防晒系数)并且与此同时具有高UVA防护,同时又是光稳定的防晒产品的需求在不断增长。

[0003] 因此,当今的防晒产品包含大量不同的紫外线滤光物质,以满足上述要求。然而,由于许多紫外线滤光剂是固体,因此需要极性油来溶解这些紫外线滤光剂,以便能够将它们掺入防晒产品中。由于高油负荷,因此此类防晒产品往往表现出令人不快的感官特性,已知所述令人不快的感官特性降低了消费者的可接受性,并因此导致减少了将产品施加到皮肤上的量和/或次数,远低于推荐的使用水平。

[0004] 此类防晒产品的另一个问题是,在施加至表面特别是皮肤后,当将所述表面与另一个表面彼此接触时,包含在其中的材料转移至所述另一个表面(在本文中也称为‘材料转移’)。此类转移在两个方面是负面的:首先,材料的转移是不希望的,因为它被从作用部位(例如对皮肤进行处理、保湿或保护)去除;其次,接触表面被所述材料污染,例如特别是被油污染,所述油往往导致对织物例如衣服的玷污以及对装饰性或功能性表面的污染。后者不仅在降低功能性方面是负面的,而且由于令人不快的视觉和/或美学外观而是极不希望的。特别地,移动电话的显示器、屏幕、眼镜玻璃或触摸屏受到此类材料转移的负面影响,因为其中所包含的材料例如特别是油使表面脏污,这是最终消费者极不希望的。因此,存在对减少表面防晒产品以及特别是其中所包含的油在表面接触时从表面至表面(特别是硬表面)的转移的极大需要。

[0005] 令人惊讶地,已经发现,包含至少一种极性油与平均粒径为至多300nm的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的组合物与包含平均粒径大于300nm的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的组合物相比表现出了显著降低的至接触表面,例如特别是玻璃表面的材料转移。当使用极性指数为40mN/m或更小的极性油时,这种降低特别明显。

[0006] 因此,在一个方面中,本发明涉及表面组合物,所述表面组合物包含至少一种极性油,其中所述组合物还包含平均粒径为至多为300nm的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯。

[0007] 在根据本发明的表面组合物中,每种极性油的量有利地选自基于所述表面组合物的总重量的1重量%至30重量%的范围,更优选地2重量%至25重量%的范围,最优选地3重量%至20重量%的范围,例如5重量%至18重量%的范围。

[0008] 在根据本发明的表面组合物中,微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯(基于活性物质)的量有利地选自基于表面组合物的总重量的0.1重量%至20重量%的范围,更优选地0.2重量%至15重量%的范围,最优选地0.3重量%至10重量%的范围内。进一步合适的范

围是基于所述表面组合物的总重量的0.15重量%至10重量%、0.2重量%至10重量%，以及0.5重量%至10重量%。

[0009] 在根据本发明的表面组合物中，极性油的总量有利地选自基于所述表面组合物的总重量的5重量%至40重量%的范围，更优选地6重量%至30重量%的范围，最优选地7重量%至25重量%的范围，例如8重量%至20重量%的范围。

[0010] 如本文所用的术语‘表面’在本文中应理解是指外部施用至角蛋白物质，所述角蛋白物质特别地是皮肤、头皮、睫毛、眉毛、指甲、粘膜和毛发，优选地是皮肤。

[0011] 如本文所用，术语“材料转移”是指当将表面组合物施加至表面，然后使所述表面与不同物体的表面接触并再次分离时，表面组合物或其某些成分的质量转移。通过这种接触，一些材料从第一表面转移至不同物体的表面。可以通过测量第二物体的重量增加来确定转移的材料量。

[0012] 由于根据本发明的表面组合物旨在用于表面应用，众所周知的是它们包含生理学上可接受的介质，即与角蛋白物质（例如皮肤、粘膜和角蛋白纤维）相容的介质。特别地，生理学上可接受的介质是美容上可接受的载体。

[0013] 术语‘美容上可接受的载体’是指常规用于表面美容组合物中，例如特别是防晒产品中的所有载体和/或赋形剂和/或稀释剂。

[0014] 适合在本发明的表面组合物中使用的此类美容载体、赋形剂和稀释剂以及皮肤护理行业中常用的添加剂和活性成分的示例例如描述于可通过在线INFO BASE (<http://online.personalcarecouncil.org/jsp/Home.jsp>) 访问的由个人护理产品委员会提供的国际美容成分字典和手册(International Cosmetic Ingredient Dictionary&Handbook by Personal Care) (<http://www.personalcarecouncil.org/>) 中，但不限于此。

[0015] 赋形剂、稀释剂、佐剂、添加剂等的必要量可以由技术人员基于所需的产品形式和应用来容易地确定。可以视情况将附加成分加入油相中、水相中或单独加入。

[0016] 在一个有利的实施方式中，根据本发明的表面组合物包含基于表面组合物的总重量的50%至99%，优选地60%至98%，更优选地70%至98%，例如特别地80%至95%的载体。

[0017] 在一个特别有利的实施方式中，载体还由以下项组成：至少40重量%，更优选地至少50重量%，最优选地至少55重量%的水，例如特别地55重量%至90重量%的水。

[0018] 如本文所用的术语‘极性油’是指极性指数小于55mN/m，更优选地小于50mN/m，最优选地为40mN/m或更小并且在环境温度（即25℃）下为液体的任何（亲脂性）物质。优选地，在本发明的所有实施方式中，极性油的极性指数为40mN/m或更小，因为这进一步减少了材料转移，例如特别是相应油的转移。甚至更优选地，极性指数选自1mN/m至45mN/m的范围，更优选地1mN/m至40mN/m的范围，例如4mN/m至37mN/m或4mN/m至36mN/m，最优选地5mN/m至32mN/m的范围，例如8mN/m至30mN/m的范围。

[0019] 甚至更有利地，在本发明的所有实施方式中，极性指数选自1mN/m至10mN/m的范围，更优选地3mN/m至9mN/m的范围，最优选地4mN/m至8mN/m的范围和/或25mN/m至40mN/m的范围，更优选地26mN/m至39mN/m的范围，最优选地27mN/m至38mN/m的范围，因为这导致例如油的材料转移的特别显著降低。

[0020] 术语“极性指数”是本领域技术人员已知的参数。油的极性被定义为油相对于水的

极性指数(界面张力)。界面张力,即极性指数,可以特别地使用环张力计(例如,Krüss K 10)测定,所述环张力计与ASTM方法D971-99a(2004)类似地测量以mN/m为单位的界面张力。

[0021] 根据本发明的极性油是本领域技术人员众所周知的,并且特别地涵盖酯,例如椰油基甘油酯(Myritol 331)、酒石酸二C12-13烷基酯(Cosmacol ETI)、乳酸二C12-13烷基酯(Cosmacol ELI)、辛酸/癸酸甘油三酯(Miglyol 812)、月桂基肌氨酸异丙酯(Eldew SL-205)、季戊四醇四异硬脂酸酯(Crodamol PTIS)、PEG-2二亚乙基己酸酯(Dermol 488)、异硬脂醇异硬脂酸酯(Prisorine 2039)、己二酸二丁酯(Cetiol B)、硬脂醇庚酸酯(Tegosoft SH)、癸二酸二异丙酯(DUB DIS)、苯甲酸苯乙酯(X-Tend 226)、丙二醇二辛酸酯/二癸酸酯(Miglyol 840)、三辛酸甘油酯(Trivent OCG)、丁二醇二辛酸酯/二癸酸酯(Dermofeel BGC)、硬脂酸异丙酯、三庚酸甘油酯(Dermofeel TC-7)、辛基十二醇肉豆蔻酸酯(Gatteefosse M.O.D.)、水杨酸异癸酯(Dermol IDSA)、棕榈酸乙基己酯(Tegosoft OP)、琥珀酸二乙基己酯(Crodamol OSU)、二辛基醚(Cetiol OE)、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸乙基己酯(Finsolv EB)、十三烷基异壬酸酯(Dermol139)、异壬酸乙基己酯(Dermol 98)、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯(Cetiol SN)、棕榈酸异丙酯、碳酸二乙基己酯(Tegosoft DEC)、癸酸异己酯(Dermol IHD)、新戊酸异癸酯(DUB VCI 10)、碳酸二辛酯(Crodamol DA)和己二酸二乙酯(DUB DEA)以及它们的混合物。

[0022] 此类极性油还包括醇,例如二甘醇(Dermol 489)、异硬脂醇(Prisorine 3531)、丁基辛醇(Isofol 12)、丁基十二烷醇(Eutanol G),以及特别是天然油,例如鳄梨油、蓖麻油、澳洲坚果油、荷荷巴油,以及特别是极性硅油,例如苯基三甲硅油(Dow Corning 558 Fluid)、二甲硅油(Wacker AK 100)、环甲硅油(Dow Corning Fluid 345)、环聚二甲基硅氧烷(Dow Corning Fluid 244)和环戊硅氧烷(Xiameter PMX-0245),以及特别是烷烃,例如异十六烷、异十二烷以及它们的混合物。

[0023] 极性指数在40mN/m与50mN/m之间的优选油是选自由以下组成的组的油:异链烷烃(C12-C14)、聚癸烯、角鲨烷、氢化聚异丁烯、异十六烷、过液体石蜡油(paraffin oil perliquidum)、聚二甲基硅氧烷、异二十烷、二辛基环己烷、乙氧基二甘醇油酸酯,特别是选自由氢化聚异丁烯、异十六烷和角鲨烷组成的组。

[0024] 极性指数在20mN/m与40mN/m之间的优选油是选自由以下组成的组的油:液体石蜡(paraffinum liquidum)、环戊硅氧烷、亚液体石蜡油、棕榈酸异鲸蜡酯、硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、异硬脂酸辛酯、异壬酸三甲基己酯、异壬酸2-乙基己酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、二辛基醚、碳酸二己酯和椰油酸辛酯,特别是选自由碳酸二辛酯、硬脂酸异鲸蜡酯和鲸蜡硬脂醇异壬酸酯组成的组。

[0025] 极性指数在1mN/m与10mN/m之间的优选油是酒石酸二C12-13烷基酯或椰油基甘油酯。

[0026] 在本发明的所有实施方式中,最优选的是选自由硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、酒石酸C12-13烷基酯和椰油基甘油酯以及它们的混合物组成的组的极性油。

[0027] 在一个特别有利的实施方式中,根据本发明的表面组合物仅包含极性指数选自1mN/m至10mN/m的范围,更优选地3mN/m至9mN/m的范围,最优选地4mN/m至8mN/m的范围和/或25mN/m至40mN/m的范围,更优选地26mN/m至39mN/m的范围,最优选地27mN/m至38mN/m的

范围的极性油,例如特别是选自由硬脂酸异鲸蜡酯、碳酸二辛酯、鲸蜡硬脂醇异壬酸酯、酒石酸C12-13烷基酯和椰油基甘油酯以及它们的混合物组成的组的极性油。

[0028] 如本文所用的术语‘平均粒径’是指通过激光衍射(例如使用Malvern Mastersizer 2000 (ISO 13320:2009)测定的基于平均数的粒径分布 $D_n 50$ (也称为 $D_n 0.5$)。

[0029] 在一个有利的实施方式中,根据本发明的微粉化有机紫外线滤光剂表现出通过激光衍射(Malvern Mastersizer 2000)测定的在50nm至300nm的范围内,更优选地在100nm至300nm的范围内,最优选地在120nm至280nm的范围内,例如在140nm至240nm的范围内或在150nm至220nm的范围内的 $D_n 50$ 。

[0030] 优选地,在本发明的所有实施方式中,如通过激光衍射(Malvern Mastersizer 2000)测定的,根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯还表现出在30nm至230nm的范围内,更优选地80nm至180nm的范围内,最优选地在100nm至160nm的范围内的 $D_n 10$ (也称为 $D_n 0.1$)。

[0031] 优选地,在本发明的所有实施方式中,如通过激光衍射(Malvern Mastersizer 2000)测定的,根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯还表现出在250nm至350nm的范围内,更优选地300nm至400nm的范围内,最优选地在325nm至375nm的范围内的 $D_n 90$ (也称为 $D_n 0.9$)。

[0032] 如通过激光衍射(Malvern Mastersizer 2000)测定的,根据本发明的特别有利的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯表现出在100nm至160nm的范围内的 $D_n 10$,在150nm至220nm的范围内的 $D_n 50$ 和在325nm至375nm范围内的 $D_n 90$ 。

[0033] 还有利的是如果根据本发明的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯为固体无定形形式的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,因为此类固体无定形形式与相应的结晶形式相比,在紫外线吸收/防护、SPF贡献和制剂稳定性方面令人惊讶地表现出了改善的物理特性。

[0034] 如本文所用的术语‘固体无定形形式’是指通过以下方式形成的固体粒子:在溶液或混合物中从液相快速形成/分离固相,使得固体没有时间选择性地形成晶体网络,因此所获得的固体主要为无序形式(在本文中也称为‘固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯’),该形式可以通过如本文所说明的XRPD分析鉴定。与相应的结晶形式相比,根据本发明的固体无定形的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯在紫外线吸收/防护、SPF贡献和制剂稳定性方面表现出了改善的物理特性。

[0035] 根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的固体无定形形式的特征在于在320nm下的比吸光度 $E1/1 \geq 750$,优选地 ≥ 780 ,而相应的纯结晶形式表现出显著更低的比吸光度 $E1/1$,即320nm下的 $E1/1$ 为仅719。因此,在一个优选的实施方式中,根据本发明的固体无定形形式的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的特征在于在320nm下的比吸光度 $E1/1$ 为至少750,更优选地至少780。甚至更优选地,在320nm下的比吸光度 $E1/1$ 选自780至850的范围,最优选地800至845的范围。

[0036] 比吸光度 $E1/1$ (1cm/1%)是本领域技术人员众所周知的,并且是(经基线校正的)对应于在 λ 最大值(即吸收光谱中吸光度为最大时的波长)下的光学厚度为1cm的情况下所测试的化合物的浓度为1% (w/v)的溶液或分散体的消光。

[0037] 微粉化的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的固体无定形形式的特征还在于基本上如图1中的第3条线和第4条线所示的X射线粉末衍射(XRPD)图谱,其与结晶1,4-二(苯并噁唑-

2'-基)苯的XRPD图谱(图1,第1条线和第2条线)实质上不同。如从图1可看出的,结晶形式的特征在于在25-28°2 θ 处的峰的确基线分离(Cu K- α 辐射),而固体无定形形式不表现出所述基线分离。用LynxEye检测器和Cu K α 辐射,使用Bruker D8 Advance粉末X射线衍射仪以反射(Bragg-Brentano)几何形状记录X射线衍射图谱。

[0038] 在另一个实施方式(或甚至在附加实施方式)中,1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的固体无定形形式的特征还在于其差示扫描量热法(DSC)热谱图表现为起始温度为在约345至351的范围内并且热容在约115-135J/g的范围内。使用如实施例中所列出的Mettler Toledo DSC1(温度范围:25°C至400°C;加热速率:4°C/min)来记录DSC吸热。

[0039] 根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的固体无定形形式的特征还在于其UVB与UVA吸光度的比率在0.40至0.55,更优选地0.44至0.54,最优选地0.47至0.51的范围内。该比率是通过以下方式测定的:测量以0.001%(w/v)的浓度分散在水中的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的紫外光谱,以及通过将290nm至319nm(UVB)的面积%除以320nm至400nm(UVA)的面积%来计算该比率。

[0040] 根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯可以通过例如在W09522959和W09703643中描述的本领域中的标准微粉化方法来生产,这两篇文献以引用方式并入本文。

[0041] 可以例如如W02002039972的实施例1中所描述的或如本发明的实施例中所说明的制备1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的粗粒子,即粒径>350nm的粒子。

[0042] 为了获得根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,将粗粒子,更优选地固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的粗粒子通过本领域中的常规研磨方法微粉化,直到获得具有如本文所给出的所有定义和偏好的粒径,例如通过优选地在研磨助剂和任选的在微粉化的有机紫外线滤光剂的制备中使用的其它常规添加剂的存在下,使用已知的研磨装置(例如喷射式磨机、球磨机、振动或锤磨机,优选地高速搅拌磨机)来研磨粗粒子。优选地,使用现代球磨机;这些类型的磨机的制造商例如为Netzsch(LMZ磨机)、Drais(DCP-Viscoflow或Cosmo)、Bühler AG(离心磨机)或Bachhofer。

[0043] 如本文所用的术语'添加剂'是指通常用于微粉化工艺中的添加剂,例如特别是用于制备微粉化的有机紫外线滤光剂的水性分散体的微粉化工艺中的添加剂。在本发明的所有实施方式中,优选的添加剂是消泡剂、润湿剂、盐、防腐剂和增稠剂。这些添加剂可以在研磨之前/期间或研磨之后添加,例如以稳定可得自湿磨法的根据本发明的微粉化的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体。

[0044] 应当理解的是,根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯不溶于普通化妆品用油,其中术语'不溶'是指在室温(即约22°C)下在普通化妆品用油例如C₁₂₋₁₅烷基苯甲酸酯、丙二醇、矿物油但也在水中的溶解度小于0.01重量%,优选地小于0.05重量%,最优选地小于0.03重量%,因此在掺入表面组合物(例如防晒产品)中之后保持特定状态。

[0045] 根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯可以微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的粉末形式或分散体形式使用。优选地,在本发明的所有实施方式中,微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯是以微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体形式使用的,例如可通过湿磨法直接获得的。

[0046] 在此类水分散体中根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的量优选地选自基于水性分散体的总重量的10重量%至90重量%、20重量%至80重量%或30重量%至

70重量%的范围,更优选地25重量%至60重量%的范围,最优选地25重量%至55重量%的范围,例如25重量%至35重量%的范围。

[0047] 优选地,在所有实施方式中,使用具有本文给出的所有偏好和定义的微粉化固体无定形的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体。

[0048] 应当理解的是,此类水性分散体可包含通常在微粉化有机紫外线滤光剂的制备中使用的常规添加剂,例如特别是研磨助剂、润湿剂、增稠剂、消泡剂和盐以及它们的混合物。这些添加剂可以在研磨之前/期间或研磨之后添加,例如以稳定水性分散体。

[0049] 在根据本发明的水性分散体中,此类添加剂的量(总量)优选地选自基于水性分散体的总重量的0.01重量%至25重量%的范围,更优选地2重量%至20重量%的范围,最优选地3重量%至15重量%的范围,例如5重量%至10重量%的范围。

[0050] 合适的研磨助剂是可用作分散剂的表面活性成分,例如特别是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂和阳离子表面活性剂,以及它们的混合物。

[0051] 在根据本发明的所有实施方式中,最优选的研磨助剂是烷基多聚葡糖苷。

[0052] 术语‘烷基多聚葡糖苷(alkyl poly-glucoside,APG)’是指具有通式 $C_nH_{2+n}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ 的一类非离子表面活性剂,其中n是选自2至22的范围的整数并且x是指葡糖苷部分的平均聚合水平(单葡糖苷、二聚葡糖苷、三聚葡糖苷、寡聚葡糖苷和多聚葡糖苷)。这些APG广泛用于家庭和工业应用中。它们通常源自可再生原材料,例如源自玉米的葡萄糖和源自植物的脂肪醇。这些烷基多聚葡糖苷通常表现出在1至1.7,优选地1.2至1.6,例如1.4至1.6的范围内的葡糖苷部分的平均聚合水平。

[0053] 特别有利的烷基多聚葡糖苷是基本上由辛酰基(C_8)和癸酰基(C_{10})多聚葡糖苷组成的 C_{8-10} 烷基多聚葡糖苷。优选地,此类辛酰基(C_8)和癸酰基(C_{10})多聚葡糖苷还表现出在3:1至1:3的范围内,优选地在约2:1至1:2的范围内,最优选地在1.5:1至1:1.5的范围内的辛酰基(C_8)单葡糖苷与癸酰基(C_{10})单葡糖苷的比率(%/%,其中所有%都是通过HPLC-MS测定的面积%)。另外,此类 C_{8-10} 烷基多聚葡糖苷优选地包含不超过3重量%,更优选地不超过2重量%,最优选地不超过1.5重量%的 C_{12} 烷基单葡糖苷(如通过HPLC-MS测定的)。应当理解的是,此类烷基多聚葡糖苷基本上不含任何更高级的(即 C_{14-16})烷基多聚葡糖苷。

[0054] 在本发明的所有实施方式中,特别有利的 C_{8-10} 烷基多聚葡糖苷是由来源于玉米的葡萄糖以及来源于椰子油和棕榈仁油的 C_8 和 C_{10} 脂肪醇制成的,其例如作为水性分散体由上海精细化工公司(Shanghai Fine Chemical)以商品名Green APG 0810出售。

[0055] 在根据本发明的水性分散体中,研磨助剂的量优选地选自基于水性分散体的总重量的1重量%至20重量%的范围,更优选地2重量%至15重量%的范围,最优选地5重量%至10重量%的范围。

[0056] 合适的消泡剂涵盖载体油、硅油和硅酮泡沫抑制剂、疏水性二氧化硅、疏水性脂肪衍生物和蜡、水不溶性聚合物、两亲性组分,乳化剂和偶联剂。

[0057] 要在根据本发明的水性分散体中使用的特别合适的消泡剂是硅油,例如特别是聚二甲基硅氧烷;和/或硅消泡剂,例如特别是热解二氧化硅或疏水化的二氧化硅在硅油,例如最特别是二甲硅油中的无水分散体。最优选地,在本发明的所有实施方式中,消泡剂是二甲硅油。

[0058] 消泡剂优选地以基于水性分散体的总重量的选自0重量%至1重量%的范围的量

(总量),更优选地0.01重量%至0.2重量%的量使用。

[0059] 要在根据本发明的水性分散体中使用的特别合适的润湿剂是(聚)丙二醇。最优选地,在本发明的所有实施方式中,润湿剂是丙二醇。

[0060] 此类润湿剂优选地以基于分散体的总重量的选自0.1重量%至1重量%的范围的量(总量),更优选地0.2重量%至0.6重量%的量使用。

[0061] 要在根据本发明的水性分散体中使用的特别合适的增稠剂是黄原胶、结冷胶和/或羧甲基纤维素。最优选地,在本发明的所有实施方式中,增稠剂是黄原胶或结冷胶。

[0062] 此类增稠剂优选地以基于水性分散体的总重量的选自0.1重量%至1重量%的范围的量(总量),更优选地0.1重量%至0.5重量%的量使用。

[0063] 合适的盐包括磷酸根、氢氧化物的碱金属盐和碱土金属盐,例如磷酸氢二钠和/或氢氧化钠。

[0064] 如果存在的话,则盐以基于水性分散体的总重量的0.01重量%至5重量%,优选地0.1重量%至4重量%,最优选地0.5重量%至2.5重量%的量(总量)使用。

[0065] 本发明的表面组合物可以通过以下方式产生:通过任何常规方法,例如通过简单地将两种材料搅拌在一起,将粉末形式的根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯与美容上可接受的载体物理共混。

[0066] 然而,在一个优选的实施方式中,将具有如本文所给出的所有定义和偏好的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯以如上所述的其水性分散体的形式掺入表面组合物中,其是根据本领域的标准方法掺入表面组合物中的。

[0067] 因此,在一个优选的实施方式中,本发明涉及表面组合物,所述表面组合物包含至少一种极性油以及具有如本文所给出的所有定义和偏好的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体。

[0068] 在一个甚至更优选的实施方式中,所述水性分散体基本上由微粉化并且优选为固体无定形的1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯、水和至少一种添加剂组成,所述至少一种添加剂选自研磨助剂、润湿剂、消泡剂和增稠剂以及它们的混合物组成的组。

[0069] 最优选地,所述水性分散体中的至少一种其他添加剂是C₈₋₁₆烷基多聚葡萄糖苷,以及选自由丙二醇、黄原胶、结冷胶和二甲硅油以及它们的混合物组成的组的至少一种其他添加剂。

[0070] 最有利地,在根据本发明的所有实施方式中,所述水性分散体基本上由以下组成:

[0071] (i) 基于所述水性分散体的总重量,20-70重量%,优选地25-60重量%的具有本文给出的所有偏好和定义微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,

[0072] (ii) 基于所述水性分散体的总重量,2重量%至15重量%,优选地5重量%至10重量%的具有如上面给出的所有偏好和定义C₈₋₁₆烷基多聚葡萄糖苷,

[0073] (iii) 基于水性分散体的总重量,0重量%至3重量%,优选地0.1重量%至2重量%的至少一种添加剂,所述至少一种添加剂选自由润湿剂、消泡剂和增稠剂以及它们的混合物组成的组,以及

[0074] (iv) 基于水性分散体的总重量,25重量%至60重量%,优选地30重量%至45重量%的水。

[0075] 根据本发明使用的术语‘基本上由.....组成’是指所有成分(例如成分(i)至

(iv)) 的量总计为100重量%。然而,不排除可以存在例如通过成分(i)至(iv)的相应原材料引入的少量杂质或添加剂。

[0076] 最优选地,水性分散体(I)含有以下物质作为添加剂:(iii-1)丙二醇,(iii-2)一种增稠剂,所述增稠剂选自黄原胶或结冷胶,以及任选的(iii-3)二甲硅油。

[0077] 由于根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯显著降低了包含至少一种极性油的表面组合物至表面的转移,因此本发明的另一方面是如本文所述和定义的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯在包含至少一种极性油的表面组合物中用于减少至接触表面的材料转移的用途。

[0078] 材料转移的量是通过确定接触之前和之后的物体(第二物体)的重量来确定的。接触后的任何重量增加都是由于材料从第一物体转移至第二物体。通过将根据本发明的组合物与不含有根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的相应(不是根据本发明的)组合物进行比较来确定材料转移的减少。减少以两次测量的材料转移%表示。

[0079] 已经发现,可以获得大于20%,甚至大于25%,甚至高达45%的减少。

[0080] 将表面组合物施加至第一表面。所述表面优选是皮肤,特别是人皮肤。已经发现,使用多孔海绵代替皮肤是模拟从皮肤至另一表面的材料转移的良好方法。

[0081] 被接触的物体(第二物体)的表面优选是玻璃表面或塑料或织物的表面。

[0082] 在表面是织物的情况下,这非常有利于避免表面组合物至织物,特别是至衣服的不希望转移,因为美容组合物可能玷污织物。

[0083] 特别地,被接触的表面(即第二物体的表面)是玻璃表面。

[0084] 最优选地,被接触的表面(即,第二物体的表面)是光学玻璃,所述光学玻璃例如用于老花镜或太阳镜,或智能手机的显示屏幕移动电话、计算机设备或平板电脑的显示器。

[0085] 通过减少表面组合物的材料转移,特别是当玻璃表面与手指接触时,可减少或甚至避免留在玻璃(例如仪器的光学玻璃,或视觉玻璃)上的痕迹,特别是指印的问题。特别地,这可以极大地减少或甚至避免由留在表面上的所述材料对穿过所述玻璃透射的光线的任何不希望的影响。

[0086] 此外,可以极大地减少留在例如镜子的美学表面或例如汽车或家具或艺术品的面漆的高光泽度或高度哑光表面上的痕迹。这是非常有利的,因为如果使此类表面与上面已经施加了表面组合物的皮肤接触,特别是如果用先前已经与表面组合物接触的手指触摸此类表面,则此类表面需要大量的清洁维护。

[0087] 可以大大减少留在显示单元的表面上的痕迹,所述显示单元为例如移动电话的显示器,或监视器、笔记本电脑、移动电话或平板电脑的屏幕或触摸屏。因此,可以提高可读性。由于触摸屏的功能取决于表面特性,因此本发明还有助于在没有对清洁所述玻璃表面的过度需求的情况下改善恒定的触摸屏功能。

[0088] 当所述表面与皮肤接触时,减少材料转移还极大降低了清洁所述表面所耗费的劳动力和成本。

[0089] 由于根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯显著降低了包含至少一种极性油的表面组合物至表面的转移,因此本发明还涉及

[0090] • 一种在包含至少一种极性油的表面组合物中使用如本文所述和定义的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯以减少所述表面组合物至玻璃或塑料表面的转移的方法。

[0091] • 一种在包含至少一种极性油的表面组合物中使用根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯以减少所述表面组合物至玻璃或塑料表面的转移的方法。

[0092] • 如本文所描述和定义微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯用于减少包含至少一种极性油的表面组合物至表面,例如特别是至玻璃或塑料表面的转移的用途。

[0093] • 一种减少包含至少一种极性油的表面组合物至表面,例如特别是玻璃或塑料表面的转移的方法,所述方法包括将如本文所描述和定义微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯添加到包含至少一种极性油的表面组合物中。

[0094] 在另一个实施方式中,本发明涉及根据本文所述实施方式的表面组合物用作防晒剂,或者涉及根据本文所述实施方式的表面组合物作为防晒剂的用途。

[0095] 根据本发明的优选的表面组合物是皮肤护理制品、装饰性制品和功能制品。

[0096] 皮肤护理制品的示例特别是光防护制品、抗衰老制品、用于处理光衰老的制品、身体油、身体乳、身体凝胶、护理霜、皮肤防护软膏、美肌粉(skin powder)、保湿凝胶、保湿喷雾剂、面部和/或身体保湿剂、皮肤美黑制品(即用于人类皮肤的人工/免晒型美黑和/或棕色化的组合物),例如防晒霜,以及亮肤制品。

[0097] 装饰性制品的示例特别是口红、眼影、睫毛膏、干燥和湿润的化妆制剂,胭脂和/或散粉。

[0098] 功能制品的示例是含有活性成分的美容组合物或药物组合物,诸如但不限于激素制品、维生素制品、植物提取物制品、抗衰老制品,和/或抗微生物(抗细菌或抗真菌)制品。

[0099] 在一个特定的实施方式中,根据本发明的表面组合物是防光制剂(防晒产品),例如防晒乳(sun protection milks)、防晒乳液(sun protection lotions)、防晒霜(sun protection creams)、防晒油、防晒膏(sun blocks)或具有SPF(防晒系数)的日霜。特别令人感兴趣的是防晒霜、防晒乳液、防晒乳和防晒制品。

[0100] 根据本发明的表面组合物可以是溶剂或脂肪物质中的悬浮液或分散体的形式,或者乳液或微乳液(特别是水包油(O/W)或油包水(W/O)型、水包硅酮(Si/W)或硅酮包水(W/Si)型、PIT乳液、多重乳液(例如油包水包油(O/W/O)或水包油包水(W/O/W)型)、皮克林乳液、水凝胶、醇凝胶、脂凝胶、单相或多相溶液或囊状分散体的形式或其他常用形式,所述形式也可以用笔型器(pens)、作为面膜或喷雾剂施加。

[0101] 在本发明的所有实施方式中优选的表面组合物是含有油相和水相的乳液,例如特别是O/W、W/O、Si/W、W/Si、O/W/O、W/O/W多重或皮克林乳液。在本发明的所有实施方式中最优选的是O/W乳液,因为这些O/W乳液表现出了特别减少的材料转移。

[0102] 存在于此类乳液中的油相(即,含有所有油和脂肪包括极性油的相)的量为基于表面组合物的总重量的优选地至少10重量%,例如在10重量%至60重量%的范围内,优选地在15重量%至50重量%的范围内,最优选地在15重量%至40重量%的范围内。

[0103] 在此类乳液中存在的水相的量为基于表面组合物的总重量的优选地至少20重量%,例如在20重量%至90重量%的范围内,优选地在30重量%至80重量%的范围内,最优选地在30重量%至70重量%的范围内。

[0104] 更优选地,根据本发明的表面组合物为水包油(O/W)乳液的形式,所述水包油(O/W)乳液包含在O/W或Si/W乳化剂存在下分散在水相中的油相,因为与相应的W/O乳液相比,此类组合物显示出显著的极大降低的相应组合物至表面的转移。此类O/W乳液的制备是本

领域技术人员熟知的并且在实施例中说明的。

[0105] 在一个有利的实施方式中，O/W乳化剂是磷酸酯乳化剂。根据本发明的特别的磷酸酯乳化剂是鲸蜡基磷酸钾，例如可作为Amphisol®K在DSM Nutritional Products Ltd Kaiseraugst商购获得。

[0106] 基于组合物的总重量，所述至少一种O/W或Si/W乳化剂优选以0.5重量%至10重量%的量使用，例如特别地在0.5重量%至5重量%的范围内，例如最特别地在0.5重量%至4重量%的范围内。

[0107] 合适的W/O或W/Si乳化剂是聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸酯。至少一种W/O乳化剂优选以相对于组合物的总重量约0.001重量%至10重量%的量，更优选地0.2重量%至7重量%的量使用。

[0108] 此外，根据本发明的表面组合物还有利地含有至少一种助表面活性剂，例如选自甘油单酯和甘油二酯和/或脂肪醇组成的组。助表面活性剂通常以选自基于组合物的总重量的0.1重量%至10重量%的范围，例如特别是0.5重量%至6重量%的范围，例如最特别地1重量%至5重量%的范围的量使用。特别合适的助表面活性剂选自以下列表：烷基醇，例如鲸蜡醇 (Lorol C16、Lanette 16)、鲸蜡硬脂醇 (Lanette O)、硬脂醇 (Lanette 18)、山嵛醇 (Lanette 22)、硬脂酸甘油酯、甘油肉豆蔻酸酯 (Estol 3650)、氢化椰油甘油酯 (Lipocire Na10) 以及它们的混合物。

[0109] 根据本发明的O/W乳液形式的组合物可以例如以O/W乳液的所有制剂形式提供，例如以精华液 (serum)、乳或霜的形式提供，并且它们是根据常用方法制备的。作为本发明主题的组合物的旨在用于表面应用，并且可以特别地构成护肤或美容组合物，所述护肤或美容组合物例如旨在用于保护人皮肤免受紫外线辐射的不利影响 (抗皱、抗衰老、保湿、防晒等)。

[0110] 根据本发明的一个有利的实施方式，所述组合物构成美容组合物，并且旨在表面施加至皮肤。

[0111] 最后，本发明的一个主题是一种用于角蛋白物质，例如特别是皮肤的美容处理的方法，其中将如本文所定义的表面组合物施加至所述角蛋白物质，例如特别是皮肤。该方法特别适合于保护皮肤免受紫外线辐射的不利影响，例如特别是晒伤和/或光老化。

[0112] 根据本发明，根据本发明的组合物可包含其他成分，例如用于亮肤；防止晒黑；处理色素沉着过度；预防或减少痤疮、皱纹、细纹、萎缩和/或炎症的成分；螯合剂和/或螯合物；消脂和纤体 (例如植烷酸)、紧致、保湿和活肤、防晒、舒缓的成分，以及用于改善弹性和皮肤屏障的试剂，和/或通常用于表面组合物中的另外的紫外线滤光物质和载体和/或赋形剂或稀释剂。如果没有其他说明，则以下提及的赋形剂、添加剂、稀释剂等适用于根据本发明的表面组合物。美容和护肤助剂和添加剂的必要量可以基于所需产品，由技术人员容易地确定。可以视情况将附加成分加入油相中、水相中或单独加入。本领域技术人员可以容易地调适添加方式。

[0113] 在一些情况下，可用于本发明的美容活性成分可提供多于一种益处或通过多于一种作用方式起作用。

[0114] 本发明的表面美容组合物还可含有常用的美容助剂和添加剂，例如防腐剂/抗氧化剂、脂肪物质/油、水、有机溶剂、硅酮、增稠剂、软化剂、乳化剂、防晒物质、消泡剂、保湿

剂、美学组分(例如香料)、表面活性剂、填充剂、螯合剂、阴离子聚合物、阳离子聚合物、非离子聚合物或两性聚合物或它们的混合物、推进剂、酸化剂或碱化剂、染料、着色物质/着色剂、磨料、吸收剂、精油、皮肤感觉剂、收敛剂、消泡剂、颜料或纳米颜料(例如适合于通过物理阻挡紫外线辐射来提供光保护效应的那些),或通常配制进美容组合物的任何其他成分。

[0115] 适合在本发明的组合物中使用的此类在皮肤护理行业中常用的美容成分例如描述于可通过在线INFO BASE(<http://online.personalcarecouncil.org/jsp/Home.jsp>)访问的由个人护理产品委员会提供的国际美容成分字典和手册(International Cosmetic Ingredient Dictionary&Handbook by Personal Care)(<http://www.personalcarecouncil.org/>)中,但不限于此。

[0116] 美容和护肤助剂和添加剂的必要量可以一基于所需产品一由本领域技术人员容易地选择,并且将在实施例中说明,但不限于此。

[0117] 当然,本领域技术人员将注意选择上述任选的一种或多种附加化合物和/或它们的量,使得与根据本发明的组合本质上相关的有利性质不受或实质上不受所设想的一种或多种加入的不利影响。

[0118] 一般而言,根据本发明的表面组合物具有在3至10的范围内的pH,优选地在4至8的范围内的pH,最优选地在4至7的范围内的pH。可以根据本领域的标准方法,用合适的酸(例如柠檬酸)或碱(例如NaOH)容易地根据需要调节pH。

[0119] 根据本发明的表面组合物还可含有一种或多种舒缓和软化皮肤的润肤剂(emollients)。例如,润肤剂可以是碳酸二辛酯。其他润肤剂是硅酮(二甲硅油、环甲硅油)、植物油(葡萄籽油、芝麻籽油、荷荷巴油等)、黄油(可可脂、乳木果油)、醇类,以及凡士林衍生物(石油膏、矿物油)。

[0120] 根据本发明的美容组合物有利地包含防腐剂或防腐促进剂。防腐剂或防腐促进剂当存在时优选地以基于组合物的总重量的0.01重量%至2重量%的量,更优选地0.05重量%至1.5重量%的量,最优选地0.1重量%至1.0重量%的量使用。特别优选地,根据本发明的美容组合物不含有选自对羟基苯甲酸酯和/或甲基异噻唑烷组成的组的任何防腐剂。

[0121] 提供以下实施例以进一步说明本发明的组合物和效应。这些实施例仅是说明性的,并不意图以任何方式限制本发明的范围。

实施例

[0122] 1. 制备微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯

[0123] 1.1. 通用方法

[0124] 根据如ISO 13320:2009中概述的方法通过激光衍射使用Malvern Mastersizer 2000,和/或通过Coulter Delsa Nano S(动态激光散射)测定了所有粒径。

[0125] 使用Mettler Toledo DSC1(温度范围从25℃至400℃;加热速率:4℃/min;空气气氛,2-3mg样品,来自2次测量的平均值)来执行差示扫描量热法(DSC)。

[0126] 使用Bruker D8 Advance粉末X射线衍射仪以反射(Bragg-Brentano)几何形状记录X射线衍射图谱。PXRD衍射仪配备有LynxEye检测器。通常在除了施加轻微的压力以获得平坦的表面外不进行任何特殊处理的情况下制备样品。使用深度为1.0mm的单晶硅样品保

持器用于多晶型物筛查。不覆盖地测量样品。管电压为40kV,并且电流为40mA。以3°的窗口使用微小的可变发散(variable divergence slight)。步长为0.02°2 θ ,并且阶跃时间为37秒。在测量期间将样品以0.5rps旋转。

[0127] E 1/1值是使用UV/(可见)光谱仪(Perkin Elmer Lambda 650S)在320nm下测定的,并根据下式进行基线校正: $E\ 1/1 = (320\text{nm下的} E\ 1/1) - (650\text{nm下的} E\ 1/1)$ 。

[0128] UVB:UVA比率是通过以下方式测定的:测量以0.001% (w/v) 活性物质的浓度分散在水中的相应微粉化紫外滤光剂的紫外光谱,以及通过将290nm至319nm (UVB) 的面积%除以320nm至400nm (UVA) 的面积%来计算该比率。

[0129] 1.2制备固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的粗粒子(DB0-400(A))

[0130] 将702g的多聚磷酸和4.28ml的甲磺酸的混合物加热至90°C。添加65g的对苯二甲酸和107g的2-氨基苯酚。将混合物在惰性气氛下在180°C下搅拌8小时,然后转移至冰水中。将沉淀的产物滤出,并用水和乙酸洗涤。将沉淀物分散在水中,并用氢氧化钠将pH调节至8.0,过滤并用水洗涤。将粗产物悬浮在甲苯和1-丁醇的3.3:1混合物中,在85°C下搅拌一个小时,过滤,用乙醚洗涤,并干燥。所得的固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯粗粒子的粒径Dn50为380nm (Malvern)。

[0131] 1.3制备固体无定形1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体(DB0-200分散体(A))

[0132] 制备如(1.2)所述获得的175g DB0-400、324g水和65g Green APG 0810的悬浮液。然后,将悬浮液用LabStar laboratory磨机,使用钕稳定化的氧化锆研磨珠粒(0.3mm,购自日本Tosoh Ceramic)研磨2小时,并冷却研磨室(-12°C盐水)。在去除研磨珠粒后,获得了微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的30%水性分散体。

[0133] 粒径:

Malvern: Dn50 186 nm (Dn10=126 nm, Dn90=355nm)

Coulter: 平均值(强度分布): 171 nm

E 1/1: 839

[0134]

DSC: 起始温度: 350°C; 热容: 132 J/g。

UVB: UVA 比率: 0.49

X射线: 图1, 第4条线

[0135] 1.4制备结晶1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体(DB0-200分散体(C))

[0136] 在如(1.2)中所述获得的粗粒子从邻二氯苯中重结晶并干燥后,获得了73.0%的结晶1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯,随后将其以类似于(1.3)中所述的方法进行研磨。在去除研磨珠粒后,获得了结晶1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的30%水性分散体。

[0137] 粒径:

- Coulter: 平均值（强度分布）：193 nm
E 1/1: 719;
[0138] *DSC*: 起始温度：352°C；热容：153 J/g。
比率 UVB: UVA: 0.35
X 射线: 图 1, 第 2 条线
- [0139] 1.5 制备粗固体无定形 1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的水性分散体 (DBO-400 分散体 (A))
- [0140] 制备如 (1) 所述获得的 1.8g DBO-400、3.51g 水和 0.69g Green APG 0810 的悬浮液。在此之后,将悬浮液在环境温度 (22°C) 下与磁性混合物混合,直到获得均匀的分散体。在去除磁力搅拌棒后,获得了平均粒径 D_{n50} 为 380nm (Malvern) 的微粉化 1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的 30% 水性分散体。
- [0141] 2. 材料转移
- [0142] 通过如下所示的海绵测试来确定材料转移:
- [0143] -将海绵布 (来自 Weita AG 的 Weitawip Claire: 纤维素/棉纤维混合物, 200g/m², 厚度 5mm) 切成 76mm × 26mm 的碎片
- [0144] -称量海绵样品的皮重
- [0145] -施加 400mg 的相应样品 (= 美容组合物) 并均匀分布在 76mm × 26mm 的全部海绵表面上
- [0146] -称量具有施加的样品的海绵
- [0147] -称量显微镜载玻片 (玻璃板 76mm × 26mm × 1mm) 的皮重
- [0148] -将显微镜载玻片 (玻璃板) 放在海绵的顶部上,将 500g 的平衡锤 (高度: 6.3cm, 接触区域的直径: 3.7cm) 在其上放置 10 秒以对样品施加特定压力
- [0149] -小心地竖直取下显微镜载玻片
- [0150] -称量取出的显微镜载玻片,并相应地测定转移到玻璃板上的样品的量
- [0151] -对每种组合物重复测试 10 次,以得到每个样品的平均值 (均值)。
- [0152] 2.1 根据粒径和制剂类型的材料转移
- [0153] 表 1 中概述的制剂已经根据本领域的标准方法制备。在此之后,如上所述评定材料转移。
- [0154] 表 1: 转移抗性 (I)

[0155]

INCI	发明 1 O/W	参照 1 O/W	发明 2 O/W	参照 2 O/W	发明 3 O/W	参照 3 O/W	发明 4 W/O	参照 4 W/O
	重量%							
鲸蜡基磷酸钾 O/W 乳化剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸 酯							5.0	5.0
鲸蜡醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
鲸蜡硬脂醇	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
微晶蜡							2.0	2.0
异十六烷 (极性指数 43.8 mN/m)	8.0	8.0						
辛酸/癸酸甘油三酯 (极性指 数 21.3 mN/m)			8.0	8.0			15.0	15.0
己二酸二异丙酯 (极性指数 11.6 mN/m)					8.0	8.0		
水	加至 100							
甘油	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0
黄原胶	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
七水硫酸镁							1.0	1.0
防腐剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5

[0156]

DBO-200 分散体 (A)	2.4*	-	2.4*	-	2.4*	-	2.4*	-
DBO-400 分散体 (A)	-	2.4*	-	2.4*	-	2.4*	-	2.4*
转移[%]	1.00	1.38	0.78	1.20	0.71	0.86	1.29	2.25
对比参照的差异 [#]	-28%		-35%		-17%		-43%	

[0157] *基于活性物质

[0158] [#](转移DBO-400分散体-转移DBO-200分散体)/转移DBO-400分散体*100%)

[0159] 如从表中可以看出的,与参照相比,根据本发明的微粉化1,4-二(苯并噁唑-2'-基)苯的添加显著减少了转移至玻璃表面的霜的量,从而使玻璃表面与参照相比为较少沾污的。使用更多的极性油甚至更具优势。此外,0/W制剂中的转移显著低于W/O制剂中的转移。

[0160] 2.2根据油的极性指数的材料转移

[0161] 类似于表1中列出的O/W制剂,使用DBO-200 (A) 分散体制备了具有其他极性油的另外O/W乳液。表2概述了其材料转移评定的结果。

[0162] 表2:转移抗性 (II)

油	极性指数	转移[%]
	mN/m	
异十六烷	43.8	1.00
硬脂酸异鲸蜡酯	36.2	0.60
碳酸二辛酯	31.7	0.44
鲸蜡硬脂醇异壬酸酯	28.6	0.57
辛酸/癸酸甘油三酯	21.3	0.78
己二酸二异丙酯	11.6	0.71
酒石酸 C12-13 烷基酯	7.1	0.53
椰油基甘油酯	5.1	0.51

[0164] 如从表2中可以得出的,对于极性指数选自1mN/m至10mN/m的范围和25mN/m至40mN/m的范围的极性油,获得了最佳结果,即最少的材料转移。

[0165] 2.3根据制剂类型的材料转移

[0166] 与表1中列出的O/W或W/O制剂类似,使用表3中概述的DBO-200 (A) 分散体和极性油制备其他O/W或W/O乳液。在此之后,如上所述评定材料转移。其结果在表3中概述。

[0167] 表3:转移抗性 (III)

制剂类型		O/W	O/W	W/O
油	极性指数 mN/m	转移[%] 8%的油	转移[%] 15%的油	转移[%] 15%的油
液体石蜡	46.7	-	-	1.02
氢化聚异丁烯	44.7	-	-	1.18
碳酸二辛酯	31.7	0.44	0.55	0.79
辛酸/癸酸甘油三酯	21.3	0.78	-	1.29

[0169] 从表3可以看出,同样在相同的油含量下,与相应的O/W乳液相比,W/O乳液通常表现出显著更高的材料转移。

[0170] 3.紫外线防护

[0171] 表4中概述的制剂已经根据本领域的标准方法制备。在此之后,在制造(t0)之后直接和在室温下保存1个月(t1)之后评定体外SPF。在PMMA平板(购自Schönberg的WW5,5cm×5cm,粗糙度为5μm)上执行体外SPF测试:将32.5mg的相应制剂(即1.3mg/cm²)均匀地施加至PMMA平板上,并干燥15分钟。

[0172] 使用Labsphere 2000紫外线透射率分析仪测定体外SPF:每个PMMA平板在所述平板上的不同点处进行9次测量,从而得到27个数据点。结果被计算为这27个数据点的平均值。

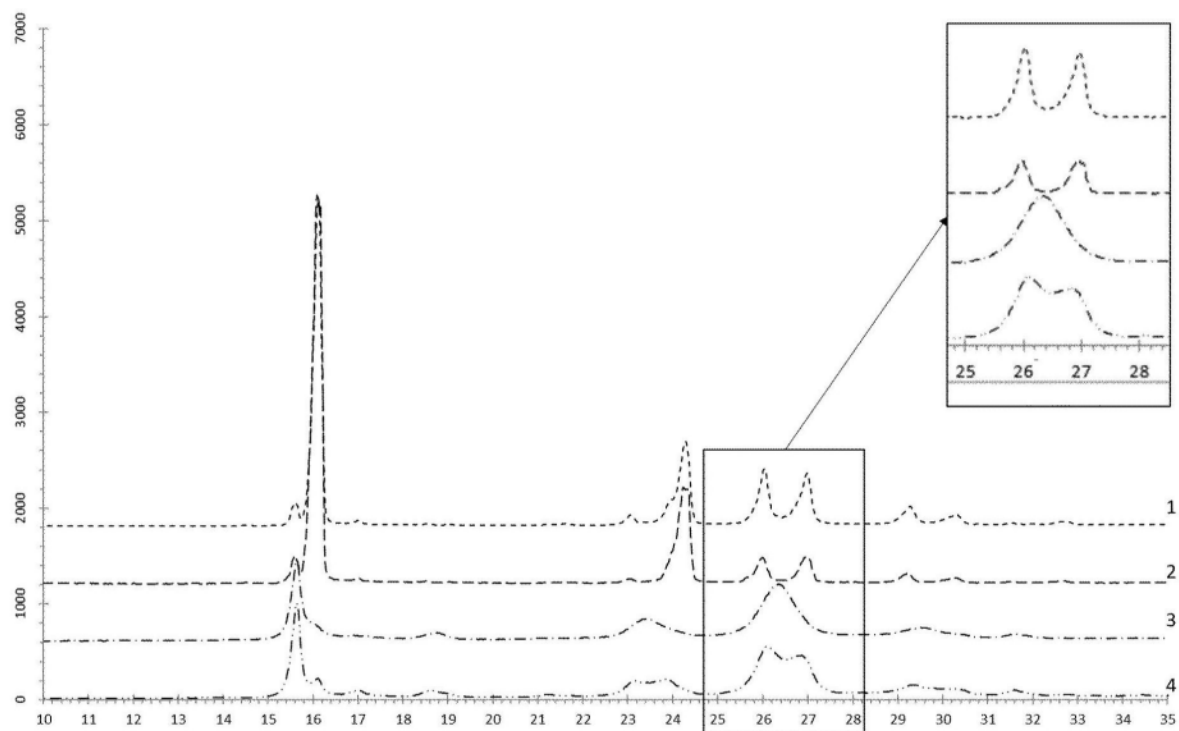
[0173] 表4:体外SPF

[0174]	成分	重量%	重量%
	鲸蜡基磷酸钾	1.8	1.8
	硬脂基甘油酯	2.0	2.0
	硬脂醇	2.5	2.5
	肉豆蔻酸异丙酯	2.0	2.0
[0175]	苯甲酸 C12-15 烷基酯	5.0	5.0
	辛酸/癸酸甘油三酯	5.0	5.0
	黄原胶	0.4	0.4
	水	加至 100	加至 100
	防腐剂	1.0	1.0
	无定形 DBO (30%活性物质) (<i>DBO-200 分散体 (A)</i>)	3*	
	结晶 DBO (30%活性物质) (<i>DBO-200 分散体 (C)</i>)		3*
	t0 处的体外 SPF	9.1	6.5
	t1 处的体外 SPF	8.7	2.9
	临界波长	379	382

[0176] *基于活性物质(即相应分散体的10重量%)

[0177] 如从表4可以看出的,与相应的结晶形式相比,固体无定形DBO的使用导致了显著更高的SPF。此外,通过与相应的结晶形式在室温下存储1个月后显著降低的SPF相比,固体无定形形式在室温下存储1个月后体外SPF保持不变,反映出了此类制剂是更存储稳定的。

X射线粉末衍射测量

图例：

x轴： $^\circ 2\theta$ (Cu K- α 辐射)

y轴：计数/秒

第1条线和第2条线：两种不同批次的结晶DBO-200 (C) 的XRD

第3条线和第4条线：两种不同批次的无定形DBO-200 (A) 的XRD

图1