



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113924080 A

(43) 申请公布日 2022.01.11

(21) 申请号 202080041618.6

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22) 申请日 2020.05.06

代理人 牟科

(30) 优先权数据

10-2019-0066104 2019.06.04 KR

(51) Int.Cl.

A61K 8/49 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A61Q 17/04 (2006.01)

2021.12.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2020/005969 2020.05.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/246715 KO 2020.12.10

(71) 申请人 蔚山科学技术院

地址 韩国蔚山广域市

(72) 发明人 张志旭 李在成 卞禹镇

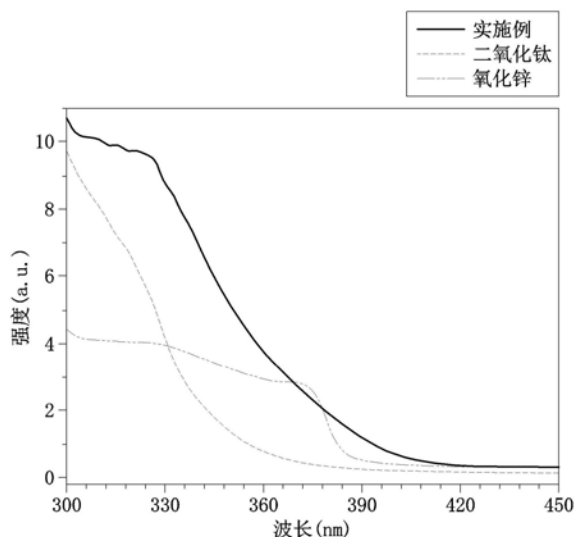
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品

(57) 摘要

本发明涉及紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品,更详细地,涉及包括聚合物氮化碳的紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品,其中,所述聚合物氮化碳具有包括C及N的杂环结构。



1. 一种紫外线吸收剂,其特征在于,
包括聚合物氮化碳,所述聚合物氮化碳具有包括C及N的杂环结构。
2. 根据权利要求1所述的紫外线吸收剂,其特征在于,
所述包括C及N的杂环结构包括三嗪结构、庚嗪环结构或它们的组合。
3. 根据权利要求1所述的紫外线吸收剂,其特征在于,
所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SPF是3.5以上,所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SFA是3.0以上。
4. 根据权利要求1所述的紫外线吸收剂,其特征在于,
在使用所述紫外线吸收剂进行罗丹明B降解反应时,
满足下面的公式1:
公式1
$$C/C_0 > 0.8$$

(其中,所述 C_0 是罗丹明B的初始浓度,所述C是降解反应后剩余的罗丹明B浓度)。
5. 一种紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
包括以下步骤:
准备从由三聚氰胺、双氰胺、氰胺、尿素、氰尿酸及它们的复合体组成的群组中选择的至少一个前体;
对所述前体进行加热;
对所述完成加热的前体进行干燥;
对所述经过干燥的前体进行酸处理、热处理或超声处理;及
对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥。
6. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述前体进行加热的步骤是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至10小时。
7. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述完成加热的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至24小时。
8. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述经过干燥的前体进行酸处理的步骤是向所述经过干燥的前体倒入 H_2SO_4 (98%)、 HNO_3 (70%) 或HCl (35%) 进行酸处理,然后倒入蒸馏水产生热。
9. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述经过干燥的前体进行热处理的步骤是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至2小时。
10. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述经过干燥的前体进行超声处理的步骤是向所述经过干燥的前体倒入异丙醇后执行1小时至6小时超声处理。
11. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,
对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至16小时。
12. 根据权利要求5所述的紫外线吸收剂的制备方法,其特征在于,

所述紫外线吸收剂是权利要求1至4中任一项所述的紫外线吸收剂。

13. 一种防紫外线产品, 其特征在于,

包括权利要求1至4中任一项所述的紫外线吸收剂; 或通过权利要求5至11中任一项所述的紫外线吸收剂的制备方法来制备的紫外线吸收剂。

14. 根据权利要求12所述的防紫外线产品, 其特征在于,

所述防紫外线产品是防紫外线化妆品或防紫外线滤光剂。

紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品

技术领域

[0001] 本发明涉及紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品。

背景技术

[0002] 过度暴露于阳光的紫外线 (UV) 辐射会导致皮肤癌的发生。因此,有必要使用防晒霜预防危及生命的疾病和皮肤皱纹。大多数防紫外线剂都包含有机防晒剂,由于有机防晒剂不环保,夏威夷从2021年开始禁止使用有机防晒剂,人们对于无机防晒剂的关注不断提高。然而,无机防晒剂也存在副作用。氧化锌 (ZnO) 和二氧化钛 (TiO₂) 是两种常用的无机防晒剂,而这样的无机防晒剂会导致严重的健康问题。这种具有光活性的金属氧化物半导体防晒剂是一种彻底的紫外线光谱阻隔剂,但它会产生羟基 ($\cdot\text{OH}$) 和过氧化基 ($\text{O}_2\cdot^-$)。这些活性氧物种 (ROS) 的产生不仅会分解防紫外线剂的有机添加剂,还会引起皮肤组织的氧化应激,导致细胞损伤并加速DNA变性和炎症反应。其结果,在保护皮肤的同时也制造了另一种致癌物质。此外,防紫外线剂中微米级的ZnO和TiO₂会降低紫外线的防护效率,还会使化妆品出现白浊现象。而使用纳米颗粒来提高美感会产生更多的ROS,增加纳米颗粒渗透到皮肤细胞的可能性,增加健康风险。

[0003] 有机防晒剂比无机防晒剂更加严重。阿伏苯宗、羟苯甲酮、氧基甲氧基 (oxylmethox)、辛基甲氧基桂皮盐 (octyl methoxynemamate) 等有机防晒剂很容易渗透到皮肤深处并堆积在毛囊中,最终进入血液或其他体液而引起荷尔蒙紊乱和细胞损伤。此外,最近的几项研究中强调这些有机防晒剂会对男性生育能力、精子质量和精子功能产生负面影响。这些研究表明上述化妆品的堆积会损伤男性的生育能力。并且,还强调了有机防晒剂对女性荷尔蒙黄体酮的不利影响。有机防晒剂不仅对人体有不良影响,而且对生态系统也具有不利影响。许多防晒剂的添加剂在紫外线照射下与氯化水或海水接触时会分解成有害化学物质。

[0004] 最近,越来越多的研究试图通过封装上述无机和有机物质来去除致癌的ROS,但这一尝试的商业潜力尚未得到证实。解决这个危及生命的问题的唯一方法是合成一种无毒的紫外线阻隔剂,它可以吸收整个紫外线光谱、稳定、光催化活性低、具有生物相容性,对皮肤有很好的附着力且无毒。然而,很难找到防紫外线剂的高效综合材料。

发明内容

[0005] 要解决的技术问题

[0006] 本发明的目的在于解决上述问题,提供经济、稳定、环保、适合于人体、能够从全紫外光谱 (320-400nm UVA+290-320nm UVB波长) 中保护皮肤的基于聚合物氮化碳 (PCN) 的紫外线吸收剂、其制备方法及其包含其的防紫外线产品。

[0007] 然而,本发明要解决的技术问题并不受限于上述言及课题,未言及的其他课题将通过下面的记载由本领域普通技术人员明确理解。

[0008] 解决问题的技术方案

[0009] 根据本发明的一实施例的紫外线吸收剂,包括聚合物氮化碳,所述聚合物氮化碳具有包括C及N的杂环结构。

[0010] 根据一方面,所述包括C及N的杂环结构包括三嗪(triazine)结构、庚嗪环(Heptazine)结构或它们的组合。

[0011] 根据一方面,所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SPF是3.5以上,所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SFA是3.0以上。

[0012] 根据一方面,在使用所述紫外线吸收剂进行罗丹明B降解反应时,

[0013] 满足下面的公式1:

[0014] 公式1

[0015] $C/C_0 > 0.8$

[0016] (其中,所述 C_0 是罗丹明B的初始浓度,所述C是降解反应后剩余的罗丹明B浓度)。

[0017] 根据本发明一实施例的紫外线吸收剂的制备方法,包括以下步骤:准备从由三聚氰胺(Melamine)、双氰胺(Dicyandiamide)、氰胺(Cyanamide)、尿素(Urea)、氰尿酸(Cyanuric Acid)及它们的复合体组成的群组中选择的至少一个前体;对所述前体进行加热;对所述完成加热的前体进行干燥;对所述经过干燥的前体进行酸处理、热处理或超声处理;及对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥。

[0018] 根据一方面,对所述前体进行加热的步骤是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至10小时。

[0019] 根据一方面,对所述完成加热的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至24小时。

[0020] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行酸处理的步骤是向所述经过干燥的前体倒入 H_2SO_4 (98%)、 HNO_3 (70%) 或HCl (35%) 进行酸处理,然后倒入蒸馏水产生热。

[0021] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行热处理的步骤是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至2小时。

[0022] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行超声处理的步骤是向所述经过干燥的前体倒入异丙醇(Iso-propyl alcohol, IPA) 后执行1小时至6小时超声处理。

[0023] 根据一方面,对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至16小时。

[0024] 根据一方面,所述紫外线吸收剂是根据本发明一实施例的紫外线吸收剂。

[0025] 根据本发明一实施例的防紫外线产品包括根据本发明一实施例的紫外线吸收剂;或根据本发明一实施例的紫外线吸收剂的制备方法来制备的紫外线吸收剂。

[0026] 根据一方面,所述防紫外线产品是防紫外线化妆品或防紫外线滤光剂。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明的基于聚合物氮化碳(PCN)的紫外线吸收剂具有高光学性、化学安全性,以及非过敏性等有利特征,仅使用生物相容的C、H、N作为化学组成要素,因此经济、稳定、环保、适合于人体,并且,能够从全紫外光谱(320-400nm UVA+290-320nm UVB波长)中保护皮肤。

[0029] 现有的有机防晒剂昂贵、光学稳定性较低,并且需要反复涂抹,而根据本发明的防紫外线化妆品是使用基于聚合物氮化碳(PCN)的紫外线吸收剂,价格便宜,制备简单并且稳

定且经济。

[0030] 并且,根据本发明的防紫外线化妆品使用基于聚合物氮化碳(PCN)的紫外线吸收剂,与光催化活性高的现有无机防晒剂不同,其光催化活性低使得活性氧物种低的同时,在UV-A与UV-B两个区域均具有优秀的光吸收能力。

附图说明

[0031] 图1是根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳的UV-Vis吸收光谱。

[0032] 图2是对根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳的光催化活性与现有二氧化钛、氧化锌的光催化活性进行比较的图表。

具体实施方式

[0033] 下面将参照附图对本发明的实施例进行详细说明。在对本发明进行说明的过程中,当判断对于相关公知功能或构成的具体说明会不必要地混淆本发明时,将省略其详细说明。另外,本说明书中使用的术语是用于恰当表达本发明的优选实施例,其可以根据用户、操作者的意图或本发明所属领域的惯例而变化。因此,这些术语的定义应基于整个说明书的内容。附图中相同的附图标记表示相同的元件。

[0034] 在本说明书中,当说明一部件位于其他部件“上”时,说明一部件直接位于其他部件上,也包括两部件之间包括其他部件的情况。

[0035] 下面将参照附图对本发明的紫外线吸收剂、其制备方法及包含其的防紫外线产品进行详细说明。然而,本发明并不受限于上述实施例。

[0036] 根据本发明的一实施例的紫外线吸收剂包括聚合物氮化碳,所述聚合物氮化碳具有包括C及N的杂环结构。

[0037] 聚合物氮化碳稳定并且价格低廉,因此可以用于代替价格昂贵且不稳定的有机防晒剂(羟苯甲酮(Oxybenzone)等),由此解决环境问题,相比光催化活性优秀的无机防晒剂(二氧化钛及氧化锌等),其产生少量活性氧物种(ROS),可以解决由活性氧带来的皮肤问题。并且,聚合物氮化碳对于UV-A(320-400nm)与UV-B(290-320nm)两个区均具有优秀的吸收性,其薄板状二维结构的涂抹效果好,易于用作防紫外线剂。

[0038] 根据一方面,所述包括C及N的杂环结构可以包括三嗪(triazine)结构、庚嗪环(Heptazine)结构或它们的组合。即,仅包括生物相容的C、H、N作为化学组成要素,经济、稳定、环保、适合于人体,并且其薄板状二维结构易于涂抹,容易用作防紫外线剂。

[0039] 根据一方面,所述聚合物氮化碳可以是所述紫外线吸收剂(或化妆品组合物)中的0.01至50wt%,更优选地0.1至25wt%。

[0040] 根据一方面,所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SPF是3.5以上,所述紫外线吸收剂的紫外线防护系数SFA是3.0以上。

[0041] 二氧化钛是代表性的防紫外线剂,其仅集中吸收UV-B区,而根据本发明的基于聚合物氮化碳的紫外线吸收剂对包括UV-A、UV-B区在内的区域具有很高的紫外线防护功效。

[0042] 在进行比较时,通常比较SPF(UV-B)值与PFA(UV-A)值,优选地,当使用包括10wt%的聚合物氮化碳的面霜组合物时,紫外线防护系数分别是SPF=4,PFA=3.23。

[0043] 即,对于全紫外光谱(320-400nm UV-A+290-320nm UV-B波长)具有优秀的吸收性,

可以用于多种功能性紫外线防护用品。

[0044] 根据一方面,在使用所述紫外线吸收剂进行罗丹明B降解反应时,满足下面的公式1。

[0045] 公式1

[0046] $C/C_0 > 0.8$

[0047] (所述 C_0 是罗丹明B的初始浓度,所述C是降解反应后剩余的罗丹明B浓度。)

[0048] 即,根据本发明的基于聚合物氮化碳的紫外线吸收剂,其光催化活性很低,相比光催化活性优秀的无机防晒剂(二氧化钛及氧化锌等)所产生的活性氧物种(ROS)量少,可以解决因ROS而产生的问题。

[0049] 根据本发明一实施例的紫外线吸收剂的制备方法,包括以下步骤:准备从由三聚氰胺(Melamine)、双氰胺(Dicyandiamide)、氰胺(Cyanamide)、尿素(Urea)、氰尿酸(Cyanuric Acid)及它们的复合体组成的群组中选择的至少一个前体;对所述前体进行加热;对所述完成加热的前体进行干燥;对所述经过干燥的前体进行酸处理、热处理或超声处理;及对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥。

[0050] 根据一方面,对所述前体进行加热的步骤可以是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至10小时。优选地,将前体放入加热炉(Chamber Furnace UAF, Lenton)后,以400℃至600℃的温度条件加热2小时至5小时来结束反应。

[0051] 当以不足400℃的温度条件对所述前体进行加热时,会出现防护力严重不足的问题,当以超过600℃的温度条件对所述前体进行加热时,会因燃烧加热导致可获取的量过少。

[0052] 根据一方面,在对所述前体进行加热后,将其冷却并用蒸馏水洗涤来去除残留物。

[0053] 根据一方面,对所述完成加热的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至24小时。优选地,在温度条件为80℃的炉中干燥8小时以上。

[0054] 当以不足60℃的温度条件对所述完成加热的前体进行干燥时,会因不彻底的干燥导致无法准确获取重量的问题;当以超过80℃的温度条件对所述完成加热的前体进行干燥时,会损伤样本,并且水的沸腾可能会导致样本损失。

[0055] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行酸处理的步骤可以是向所述经过干燥的前体倒入 H_2SO_4 (98%)、 HNO_3 (70%) 或HCl (35%) 进行酸处理之后,倒入蒸馏水产生热。

[0056] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行热处理的步骤是在400℃至600℃的温度条件下执行1小时至2小时。优选是在500℃的温度条件下再次加热1小时至2小时。

[0057] 根据一方面,对所述经过干燥的前体进行超声处理的步骤是向所述经过干燥前体倒入异丙醇(Iso-propyl alcohol, IPA) 执行1小时至6小时超声处理。

[0058] 根据一方面,对所述经过酸处理、热处理或超声处理的前体进行干燥的步骤是在温度条件为60℃至80℃的炉中执行8小时至16小时。优选地,是在温度条件为80℃的炉中干燥8小时以上。

[0059] 以不足60℃的温度条件进行干燥时,会因不彻底的干燥而残留水,这会导致样本重量增加。

[0060] 根据一方面,所述紫外线吸收剂可以是根据本发明一实施例的紫外线吸收剂。

[0061] 根据本发明一实施例的防紫外线产品可以包括根据本发明的一实施例的紫外线

吸收剂;或根据本发明一实施例的紫外线吸收剂的制备方法来制备的紫外线吸收剂。

[0062] 聚合物氮化碳稳定并且价格低廉,因此可以用于代替价格昂贵且不稳定的有机防晒剂(羟苯甲酮(Oxybenzone)等),由此解决环境问题,相比光催化活性优秀的无机防晒剂(二氧化钛及氧化锌等),其产生少量活性氧物种(ROS),可以解决因活性氧带来的皮肤问题。并且,聚合物氮化碳对于UV-A(320-400nm)与UV-B(290-320nm)两个区均具有优秀的吸收性,其薄板状二维结构的涂抹效果好,易于用作防紫外线剂。

[0063] 根据一方面,所述防紫外线产品可以是防紫外线化妆品或防紫外线滤光剂。

[0064] 基于聚合物氮化碳(PCN)的紫外线吸收剂具有高光学性、化学安全性、以及非过敏性等有利特征。特别是聚合物氮化碳UV阻隔剂的纳米片可以通过表皮上层(角质层)更好地得到涂覆,具有很好的附着性,不会渗透到皮肤内部。而且仅使用生物相容的C、H、N作为化学组成要素。

[0065] 下面通过实施例及比较例对本发明进行更详细的说明。然而,下面的实施例仅作为示例本发明,本发明的内容并不受限于下面的实施例。

[0066] 制备作为防紫外线化妆品的聚合物氮化碳(PCN)

[0067] 在空气中通过热处理合成聚合物氮化碳(PCN)。使用三聚氰胺(Melamine)、双氰胺(Dicyandiamide)、氰胺(Cyanamide)、尿素(Urea)等作为前体,将前体放入加热炉(Chamber Furnace UAF, Lenton)以400℃至600℃的温度条件加热2小时至5小时完成反应。冷却后将粉末用蒸馏水洗涤去除残留物,然后在80℃炉中干燥一整晚。

[0068] 经过干燥后,研磨好倒入(1) H_2SO_4 (98%), HNO_3 (70%) 或 HCl (35%) 进行酸处理,然后在其中倒入蒸馏水产生热,或者(2) 在500℃再次加热1~2小时,或者(3) 倒入IPA执行1~6小时超声处理(sonication)。然后,通过离心分离回收样本,用蒸馏水洗涤并过滤。将该产物在80℃炉中干燥一整晚获得PCN。

[0069] 由此获得的PCN具有由C与N的杂环构成的三嗪(triazine)环或庚嗪(Heptazine)环重复的二维结构。

[0070] 图1是根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳的UV-Vis吸收光谱。

[0071] 参照图1,与目前使用的二氧化钛及氧化锌比较时,对于UV-A(320-400nm)与UV-B(290-320nm)两个区域均具有优秀的吸收性。

[0072] 罗丹明B(Rhodamine B, RhB)降解反应实验

[0073] 利用根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳与目前使用的 TiO_2 及 ZnO 进行罗丹明B(RhB)降解反应实验。

[0074] 光催化RhB降解反应是在Pyrex反应器中进行,将安装有1Sun滤光片(Oriel)的300W Xe灯(Xe弧光灯, Oriel)作为光源。利用硅探测器以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 测量光度(Peccell Technologies, Japan)。

[0075] 在100mL蒸馏水中包括1mg的RhB的RhB溶液中添加10mg的光催化剂后,在超声振动器中分散10分钟。为了确认吸附/脱离平衡,在连续搅拌的同时在黑暗中保持静止24小时。

[0076] 24小时后,照亮后开始利用聚合物氮化碳, TiO_2 及 ZnO 的RhB降解。包括平衡点,在一小时中每10分钟提取5mL。对提取的样本进行20分钟离心分离使粉末沉淀。对于离心分离后的溶液,利用UV-3600(Shimadzu)等来收集吸光度。然后,以552nm的吸收峰强度比较光催化活性。

[0077] 图2是对根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳的光催化活性与现有二氧化钛、氧化锌的光催化活性进行比较的图表。

[0078] 参照图2,根据本发明一实施例制备的聚合物氮化碳的光催化活性很低。

[0079] 由上述结果可知,与价格昂贵,并且因光稳定性低而需要反复涂抹的有机防晒剂不同,采用根据本发明制备的聚合物氮化碳的防紫外线化妆品价格低廉且易于制备且稳定,因此具有很好的经济性。

[0080] 并且,相比光催化活性优秀的无机防晒剂,采用根据本发明制备的聚合物氮化碳的防紫外线化妆品的光催化活性很低,因此产生少量活性氧物种(ROS),可以在UV-A与UV-B均实现优秀的光吸收能力。

[0081] 虽然本公开包括具体的实例,但是对于本领域的普通技术人员来说显而易见的是,在不脱离权利要求及其等同内容的精神和范围的情况下,可以在这些实例中对形式和细节进行各种改变。如果所说明的技术按照不同的顺序执行,和/或如果所说明的系统、架构、装置或电路中的构成要素按照不同的形态进行结合或组合,或者由其他构成要素或者等同物置换或代替,也能得到适当的结果。因此,本发明的范围不是由说明书具体内容限定的,而是由权利要求书及其等同内容限定的,并且权利要求书及其等同内容范围内的所有变化都应被解释为包括在本公开中。

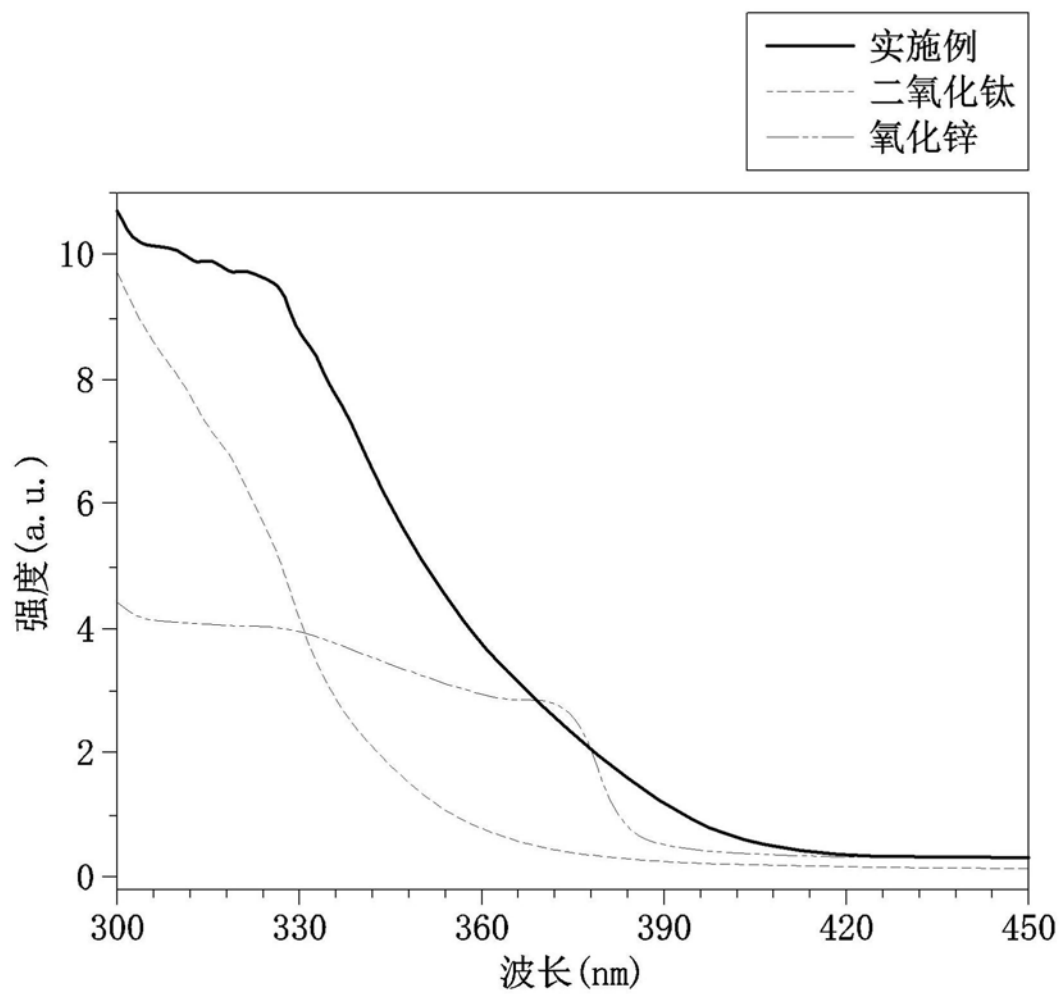


图1

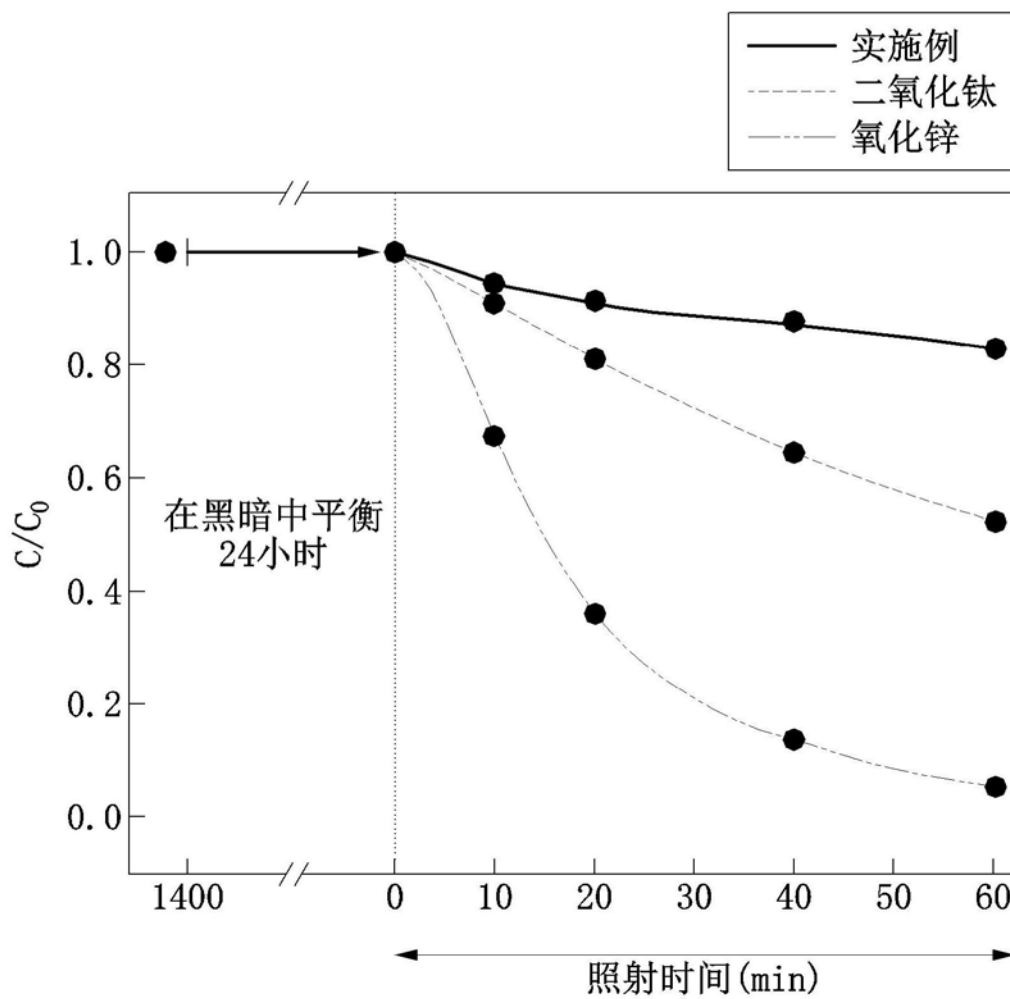


图2