(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 117462425 B
(45)授权公告日 2024.08.27

(21)申请号 202311488416.8
(22)申请日 2023.11.09
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117462425 A
(43)申请公布日 2024.01.30
(73)专利权人 广州栋方生物科技股份有限公司
地址 510805 广东省广州市花都区新雅街镜湖大道68号
专利权人 广州市小谭科技有限公司
(72)发明人 张少峰 王军 张启清 谭琪 曾飒
(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102
专利代理师 廖碧淳
(51)Int.Cl.
A61K 8/27(2006.01)
A61K 8/29(2006.01)
A61Q 17/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 110801402 A,2020.02.18
KR 20020073008 A,2002.09.19
审查员 周晶

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

一种水诱导防晒膜致密重排以提升防晒能力的防晒剂的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种水诱导防晒膜致密重排以提升防晒能力的防晒剂的制备方法及其应用。本发明通过使用特定成分的改性剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的修饰,得到的防晒剂能在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要运用专业、繁琐的涂抹技巧即可实现均匀涂抹,还能在遇水后发生重排,实现防晒能力进一步的提升。

CN 117462425 B

1.一种防晒剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将粒径10～100 nm的二氧化钛加入到改性剂A中进行改性,烘干得到改性二氧化钛;所述改性剂A由C2～11硅烷与有机溶剂组成;所述C2～11硅烷为C2～11三乙氧基硅烷或C2～11三氯硅烷,所述C2～11三乙氧基硅烷为三乙氧基乙基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、三乙氧基辛基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷中的一种或多种,所述C2～11三氯硅烷为乙基三氯硅烷、丁基三氯硅烷、己基三氯硅烷、辛基三氯硅烷、癸基三氯硅烷中的一种或多种;所述有机溶剂为正辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷或正丁烷中的一种;

S2. 将粒径20～200 nm的氧化锌加入到改性剂B中进行改性,烘干得到改性氧化锌;所述改性剂B由C2～11硅烷、C12～20直链脂肪酸与有机溶剂组成,或者由C2～11硅烷、聚二甲基硅氧烷与有机溶剂组成;所述C2～11硅烷为C2～11三乙氧基硅烷或C2～11三氯硅烷,所述C2～11三乙氧基硅烷为三乙氧基乙基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、三乙氧基辛基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷中的一种或多种,所述C2～11三氯硅烷为乙基三氯硅烷、丁基三氯硅烷、己基三氯硅烷、辛基三氯硅烷、癸基三氯硅烷中的一种或多种;所述C12～20直链脂肪酸为月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十酸中的一种或多种,所述有机溶剂为正辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷或正丁烷中的一种;所述C2～11硅烷与C12～20直链脂肪酸的质量比为1:1～5;所述C2～11硅烷与聚二甲基硅氧烷的质量比为1:1～5;

S3. 将改性二氧化钛、改性氧化锌与分散剂混匀,即得到所述防晒剂;所述改性二氧化钛与改性氧化锌的质量比为1～5:1。

2.根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S1所述二氧化钛与改性剂A的质量比为1:1～10;S1所述C2～11硅烷与有机溶剂的质量比为1:1～10。

3.根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S2所述氧化锌与改性剂B的质量比为1:1～25;S2所述C2～11硅烷、C12～20直链脂肪酸的总质量与有机溶剂的质量之比为1:1～10;S2所述C2～11硅烷、聚二甲基硅氧烷的总质量与有机溶剂的质量之比为1:1～10。

4.权利要求1～3任一所述方法制得的防晒剂。

5.权利要求4所述防晒剂在制备防晒产品中的应用。

6.一种防晒产品,其特征在于,含有权利要求4所述防晒剂。

一种水诱导防晒膜致密重排以提升防晒能力的防晒剂的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于化妆品技术领域。更具体地,涉及一种水诱导防晒膜致密重排以提升防晒能力的防晒剂的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 氧化锌与二氧化钛可通过反射、散射等物理手段阻止紫外线到达皮肤,进而保护皮肤免受UVB和UVA的伤害,因此,氧化锌与二氧化钛常作为防晒有效成分被添加到防晒产品中。但由于氧化锌与二氧化钛均为固态无机粉末状,在皮肤表面难以均匀地涂抹开来,易形成厚薄不一的防晒层,而防晒层较薄的位置会比防晒层较厚的位置更容易被紫外线穿透,更容易出现局部过度曝晒的情况,导致皮肤局部变红或变黑,进而出现肤色不均、晒伤等皮肤问题。并且,含氧化锌与二氧化钛的防晒产品在使用的时候通常容易搓泥,即氧化锌和二氧化钛不仅没有均匀涂布在皮肤表面,还形成了肉眼可见的防晒剂小颗粒,易从皮肤上脱落,不仅降低了防晒产品的防晒能力,还会给予消费者不好的肤感和体验。而为了解决上述问题,消费者通常需要学习并运用专业、繁琐的技巧进行涂抹,但仍无法保证涂抹完全均匀与不搓泥,且涂抹方法繁琐的产品很难被坚持使用。

[0003] 因此,开发一种防晒值高、不易搓泥、不需运用繁琐的涂抹技巧即可轻松涂抹均匀的防晒产品,对于减少肤色不均、晒伤等皮肤问题至关重要。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,旨在提供一种防晒剂的制备方法,通过选用特定粒径的氧化锌与二氧化钛,再经特定方法改性后,得到的防晒剂可在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要学习专业、繁琐的涂抹技巧即可实现均匀涂抹,不易搓泥,实现较好的防晒效果。

[0005] 本发明的首要目的是提供一种防晒剂的制备方法。

[0006] 本发明的又一目的是提供所述方法制得的防晒剂。

[0007] 本发明的再一目的是提供所述防晒剂在制备防晒产品中的应用。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种含有所述防晒剂的防晒产品。

[0009] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0010] 本发明提供了一种防晒剂的制备方法,具体包括如下步骤:

[0011] S1.将粒径10～100nm的二氧化钛加入到改性剂A中进行改性,烘干得到改性二氧化钛;所述改性剂A为含C2～11硅烷的有机溶剂,所述C2～11硅烷为C2～11三乙氧基硅烷或C2～11三氯硅烷;

[0012] S2.将粒径20～200nm的氧化锌加入到改性剂B中进行改性,烘干得到改性氧化锌;所述改性剂B为含C2～11硅烷与C12～20直链脂肪酸的有机溶剂,或者含C2～11硅烷与聚二甲基硅氧烷的有机溶剂;所述C2～11硅烷为C2～11三乙氧基硅烷或C2～11三氯硅烷;所述

C2～11硅烷与C12～20直链脂肪酸的质量比为1:1～5;所述C2～11硅烷与聚二甲基硅氧烷的质量比为1:1～5;

[0013] S3.将改性二氧化钛、改性氧化锌与分散剂混匀,即得到所述防晒剂。

[0014] 本发明对二氧化钛与氧化锌的性质进行了针对性探究,首次发现其粒径对防晒剂涂抹效果与防晒性能具有显著的影响,通过对二氧化钛与氧化锌的粒径进行特定控制,并结合特定成分的改性剂进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的定向修饰,使其不仅能在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要学习专业、繁琐的涂抹技巧即可轻松实现均匀涂抹,还能在遇水后发生重排,实现防晒能力进一步的提升。

[0015] 进一步地,S1所述二氧化钛与改性剂A的质量比为1:1～10。

[0016] 进一步地,S1所述C2～11硅烷与有机溶剂的质量比为1:1～10。

[0017] 进一步地,S1所述C2～11三乙氧基硅烷为三乙氧基乙基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、三乙氧基辛基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0018] 进一步地,S1所述C2～11三氯硅烷为乙基三氯硅烷、丁基三氯硅烷、己基三氯硅烷、辛基三氯硅烷、癸基三氯硅烷中的一种或多种。

[0019] 进一步地,S1所述有机溶剂为C4～8烷烃,如正辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷或正丁烷等。

[0020] 进一步地,S1所述改性通过在200～2500rpm条件下均质搅拌2～12h实现。

[0021] 进一步地,S2所述氧化锌与改性剂B的质量比为1:1～25。

[0022] 进一步地,S2所述C2～11硅烷、C12～20直链脂肪酸的总质量与有机溶剂的质量之比为1:1～10。

[0023] 进一步地,S2所述C2～11硅烷、聚二甲基硅氧烷的总质量与有机溶剂的质量之比为1:1～10。

[0024] 进一步地,S2所述C2～11三乙氧基硅烷为三乙氧基乙基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、三乙氧基辛基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0025] 进一步地,S2所述C2～11三氯硅烷为乙基三氯硅烷、丁基三氯硅烷、己基三氯硅烷、辛基三氯硅烷、癸基三氯硅烷中的一种或多种。

[0026] 进一步地,S2所述C12～20直链脂肪酸为月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十酸中的一种或多种。

[0027] 进一步地,S2所述有机溶剂为C4～8烷烃,如正辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷或正丁烷等。

[0028] 进一步地,S2所述改性通过在200～2500rpm条件下均质搅拌1～20h实现。

[0029] 进一步地,S3所述分散剂为C4～8烷烃,如正辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷或正丁烷等。

[0030] 进一步地,S3所述改性二氧化钛与改性氧化锌的质量比为1～5:1。

[0031] 进一步地,S3所述分散剂的用量只要足够浸没改性二氧化钛与改性氧化锌即可。

[0032] 进一步地,S3所述混匀通过在200～2500rpm条件下均质搅拌12～48h实现。

[0033] 进一步地,S3所述混匀后还进行离心,如在10000～20000rpm条件下离心5～25min。

[0034] 进一步地,所述离心后还进行烘干。

[0035] 上述方法制得的防晒剂能在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要学习专业、繁琐的涂抹技巧即可轻松实现均匀涂抹,还能在遇水后发生重排,实现防晒能力进一步的提升。因此,所述方法制得的防晒剂、所述防晒剂在制备防晒产品中的应用,以及含有所述防晒剂的防晒产品,均应在本发明的保护范围之内。

[0036] 本发明具有以下有益效果:

[0037] 本发明通过使用特定成分的改性剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的修饰,使得到的防晒剂能在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要运用专业、繁琐的涂抹技巧即可轻松涂抹均匀,还能在遇水后发生重排,实现防晒能力进一步的提升。

具体实施方式

[0038] 以下结合具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0039] 除非特别说明,以下实施例所用试剂和材料均为市购。

[0040] 实施例1防晒剂的制备

[0041] S1.将三乙氧基辛基硅烷加入到正己烷中(控制三乙氧基辛基硅烷与正己烷的质量比为1:4),得到改性剂A;再将粒径30～70nm的二氧化钛加入到改性剂A中(控制二氧化钛与改性剂A的质量比为1:5),在1500rpm条件下均质搅拌6h后,通过喷雾干燥进行干燥,得到改性二氧化钛;

[0042] S2.将三乙氧基辛基硅烷与硬脂酸按1:3的质量比混匀,再加入到正己烷中(控制硬脂酸、三乙氧基辛基硅烷的总质量与正己烷的质量之比为1:4),得到改性剂B;再将粒径50～100nm的氧化锌加入到改性剂B中(控制氧化锌与改性剂B的质量比为1:20),在1500rpm条件下均质搅拌15h后,通过喷雾干燥进行干燥,得到改性氧化锌;

[0043] S3.将改性二氧化钛与改性氧化锌按2.5:1的质量比加入到正己烷中(控制正己烷的用量足够浸没改性二氧化钛与改性氧化锌),在1500rpm条件下均质搅拌20h(均质搅拌的过程中需要不断补充正己烷,以保持体系液面不变),再在16000rpm条件下离心15min后,将离心所得沉淀置于60℃的烘箱中烘干,即得到所述防晒剂。

[0044] 实施例2防晒剂的制备

[0045] S1.将三乙氧基辛基硅烷加入到正己烷中(控制三乙氧基辛基硅烷与正己烷的质量比为1:1),得到改性剂A;再将粒径10～30nm的二氧化钛加入到改性剂A中(控制二氧化钛与改性剂A的质量比为1:1),在200rpm条件下均质搅拌12h后,通过喷雾干燥进行干燥,得到改性二氧化钛;

[0046] S2.将三乙氧基辛基硅烷与硬脂酸按1:1的质量比混匀,再加入到正己烷中(控制硬脂酸、三乙氧基辛基硅烷的总质量与正己烷的质量之比为1:10),得到改性剂B;再将粒径100～200nm的氧化锌加入到改性剂B中(控制氧化锌与改性剂B的质量比为1:25),在200rpm条件下均质搅拌20h后,通过喷雾干燥进行干燥,得到改性氧化锌;

[0047] S3.将改性二氧化钛与改性氧化锌按5:1的质量比加入到正己烷中(控制正己烷的用量足够浸没改性二氧化钛与改性氧化锌),在200rpm条件下均质搅拌48h(均质搅拌的过程中需要不断补充正己烷,以保持体系液面不变),再在10000rpm条件下离心25min后,将离

心所得沉淀置于50℃的烘箱中烘干,即得到所述防晒剂。

[0048] 实施例3防晒剂的制备

[0049] S1.将三乙氧基辛基硅烷加入到正己烷中(控制三乙氧基辛基硅烷与正己烷的质量比为1:10),得到改性剂A;再将粒径70～100nm的二氧化钛加入到改性剂A中(控制二氧化钛与改性剂A的质量比为1:10),在2500rpm条件下均质搅拌2h后,通过喷雾干燥进行烘干,得到改性二氧化钛;

[0050] S2.将三乙氧基辛基硅烷与硬脂酸按1:5的质量比混匀,再加入到正己烷中(控制硬脂酸、三乙氧基辛基硅烷的总质量与正己烷的质量之比为1:1),得到改性剂B;再将粒径20～50nm的氧化锌加入到改性剂B中(控制氧化锌与改性剂B的质量比为1:1),在2500rpm条件下均质搅拌1h后,通过喷雾干燥进行烘干,得到改性氧化锌;

[0051] S3.将改性二氧化钛与改性氧化锌按1:1的质量比加入到正己烷中(控制正己烷的用量足够浸没改性二氧化钛与改性氧化锌),在2500rpm条件下均质搅拌12h(均质搅拌的过程中需要不断补充正己烷,以保持体系液面不变),再在20000rpm条件下离心5min后,将离心所得沉淀置于80℃的烘箱中烘干,即得到所述防晒剂。

[0052] 实施例4防晒剂的制备

[0053] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为三乙氧基乙基硅烷,将S2硬脂酸替换为月桂酸。

[0054] 实施例5防晒剂的制备

[0055] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为丁基三氯硅烷,将S2硬脂酸替换为肉豆蔻酸。

[0056] 实施例6防晒剂的制备

[0057] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为己基三氯硅烷,将S2硬脂酸替换为棕榈酸。

[0058] 实施例7防晒剂的制备

[0059] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为癸基三氯硅烷,将S2硬脂酸替换为二十酸。

[0060] 实施例8防晒剂的制备

[0061] 同实施例1,区别在于,将S2硬脂酸替换为聚二甲基硅氧烷。

[0062] 对比例1

[0063] 同实施例1,区别在于,二氧化钛的粒径为1～10nm。

[0064] 对比例2

[0065] 同实施例1,区别在于,二氧化钛的粒径为100～200nm。

[0066] 对比例3

[0067] 同实施例1,区别在于,氧化锌的粒径为1～20nm。

[0068] 对比例4

[0069] 同实施例1,区别在于,氧化锌的粒径为200～300nm。

[0070] 对比例5

[0071] 同实施例1,区别在于,不进行S1,将S3改性二氧化钛替换为等质量的改性氧化锌。

[0072] 对比例6

[0073] 同实施例1,区别在于,不进行S2,将S3改性氧化锌替换为等质量的改性二氧化钛。

[0074] 对比例7

[0075] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为等质量的硬脂酸。

[0076] 对比例8

[0077] 同实施例1,区别在于,将S2硬脂酸替换为等质量的三乙氧基辛基硅烷。

[0078] 对比例9

[0079] 同实施例1,区别在于,将S1中2/3质量的三乙氧基辛基硅烷替换为硬脂酸。

[0080] 对比例10

[0081] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为等质量的三甲基氯硅烷。

[0082] 对比例11

[0083] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为等质量的十二烷基三氯硅烷。

[0084] 对比例12

[0085] 同实施例1,区别在于,将S1和S2三乙氧基辛基硅烷均替换为等质量的氟硅烷。

[0086] 对比例13

[0087] 同实施例1,区别在于,将S2硬脂酸替换为等质量的癸酸。

[0088] 对比例14

[0089] 同实施例1,区别在于,将S2硬脂酸替换为等质量的二十二酸。

[0090] 对比例15

[0091] 同实施例1,区别在于,S3的均质搅拌在UV光照射下进行,光照条件为:紫外灯波长254nm、功率12W、溶液体系距离紫外灯10cm。

[0092] 对比例16

[0093] 同实施例1,区别在于,不进行S1和S2,即本对比例具体如下:

[0094] 将粒径30～70nm的二氧化钛与粒径50～100nm的氧化锌按2.5:1的质量比加入到正己烷中(控制正己烷的用量足够浸没二氧化钛与氧化锌),在1500rpm条件下均质搅拌20h(均质搅拌的过程中需要不断补充正己烷,以保持体系液面不变),再在16000rpm条件下离心15min后,将离心所得沉淀置于60℃的烘箱中烘干,即得到所述防晒剂。

[0095] 实验例1防晒产品1～24的制备

[0096] S1.将20wt％实施例1～8与对比例1～16所得防晒剂、8wt％紫外线吸收剂MC80、2wt％紫外线吸收剂Tinosorb S、2wt％紫外线吸收剂Uvinul A plus、2wt％PEG-9聚二甲基硅氧乙基聚二甲基硅氧烷、3wt％奥克立林、3wt％水杨酸乙基己酯、0.5wt％膨润土、1wt％苯基苯并咪唑磺酸、20wt％聚二甲基硅氧烷混匀,并用水补足100wt％。

[0097] S2.将S1所得产物在均质器中均质2h(转速为13000rpm),得到防晒产品1～24(其中,防晒产品1～8为含有实施例1～8所得防晒剂的防晒产品,防晒产品9～24为含有对比例1～16所得防晒剂的防晒产品)。

[0098] 实验例2防晒产品1～8对肌肤的友好度

[0099] 一、测试方法

[0100] 选取18～60岁的24名受试者(其中女性20名、男性4名),随机平分为8组,用于测试

防晒产品1～8的安全性。将防晒产品1～8分别加样于斑试器上,用低致敏胶带贴敷于受试者的前臂内侧,手掌轻压使其均匀贴敷于皮肤上,等待24h后,去除斑试器,在压痕消失后开始计时,按如表1所示的标准于30min、24h、48h时观察受试者受试区域的皮肤状况。

[0101] 表1

[0102]

反应程度	评分等级	皮肤反应
—	0	阴性反应
±	1	可疑反应，仅有微弱红斑
+	2	弱阳性反应（红斑反应）；红斑、浸润、水肿、可有丘疹
++	3	强阳性反应（疱疹反应）；红斑、浸润、水肿、丘疹、疱疹；反应可超出受试区
+++	4	极强阳性反应（融合性疱疹反应）；明显红斑、严重浸润、水肿、融合性疱疹；反应超出受试区

[0103] 二、测试结果

[0104] 结果发现,防晒产品1～8在斑贴试验30min、24h、48h时,皮肤的评分等级均为0,表明本发明采用特定改性方法得到的防晒剂,具有很高的安全性,对肌肤友好。

[0105] 实验例3防晒产品1～24涂布更均匀

[0106] 一、测试方法

[0107] 选取30～40岁的24名受试者(其中女性21名、男性3名),清洗干净手部和手臂,擦干水,在恒温(19～21℃)、恒湿(47%～53%)的房间内静坐半个小时后,在受试者的手臂上选取3个3cm×3cm的测试区域,用Visioscan VC98皮肤显微镜测量测试区域的平滑度,每个测试区域测3次(结果取3次的平均值),即得到使用前的平滑度。

[0108] 接着随机抽取一名未经过专业涂抹方法培训的受试者,为包括自己在内的每个受试者的3个测试部位分别涂抹18mg防晒产品,且每个受试者三个测试区域涂抹的防晒产品各不相同,要求每种防晒产品需要由3个不同的受试者分别进行涂抹。涂抹完成后,受试者继续在恒温(19～21℃)、恒湿(47%～53%)的房间内静坐半个小时,再次用Visioscan VC98皮肤显微镜测量测试区域的平滑度,每个测试区域测3次(结果取3次的平均值),即得到使用后的平滑度。

[0109] 二、测试结果

[0110] 使用同种防晒产品的测试区域的使用前平滑度与使用后平滑度分别取平均值,并计算变化率,得到如表2所示的结果。

[0111] 表2

[0112]

	使用前的平均平滑度	使用后的平均平滑度	变化率
实施例1	53.84	80.39	49.3%
实施例2	58.94	86.55	46.8%
实施例3	52.07	76.53	47.0%
实施例4	57.97	84.12	45.1%
实施例5	59.10	86.23	45.9%

实施例6	54.56	79.88	46.4%
实施例7	56.78	82.96	46.1%
实施例8	55.38	81.11	46.5%
对比例1	53.03	74.21	39.9%
对比例2	58.47	71.01	21.4%
对比例3	50.77	70.95	39.7%
对比例4	58.20	69.91	20.1%
对比例5	58.87	72.45	23.1%
对比例6	51.36	71.33	38.9%
对比例7	54.99	76.46	39.0%
对比例8	58.32	80.52	38.1%
对比例9	52.68	73.89	40.3%
对比例10	53.22	64.67	21.5%
对比例11	50.88	64.44	26.7%
对比例12	51.08	61.43	20.3%
对比例13	54.59	74.28	36.1%
对比例14	52.75	71.49	35.5%
对比例15	57.29	70.89	23.7%
对比例16	50.66	60.11	18.7%

[0113] 可见,与含有对比例1～16所得防晒剂的防晒产品9～24相比,含有实施例1～8所得防晒剂的防晒产品1～8涂抹在皮肤上时的平滑度明显更高,即涂抹更均匀,表明本发明利用特定成分的改性剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的定向修饰,使得到的防晒剂能在皮肤表面自组装形成均匀致密的防晒膜,不需要运用专业、繁琐的涂抹技巧即可轻松实现均匀涂抹。与含对比例16未经表面修饰的二氧化钛与氧化锌的防晒产品24相比,含经实施例1表面修饰的二氧化钛与氧化锌的防晒产品1在涂抹后形成的防晒膜明显更平滑。

[0114] 实验例4防晒产品1～24遇水后防晒能力反而提升

[0115] 一、SPF值测试

[0116] (1)测试方法

[0117] 选取18～60岁的72名受试者(其中女性55名、男性17名),随机平分为24组,每种防晒产品分别在3个受试者背部进行测试。在72名受试者的背部分别选取两个测试区域A与B,每个测试区域涂抹2mg/cm^{2}的样品(防晒产品1～24)后,其中测试区域A进行遇水处理,测试区域B不进行遇水处理,等待15min后两个测试区域同时开始紫外线照射,再参照《化妆品安全技术规范》中防晒化妆品防晒指数(SPF值)的测定方法分别测定两个测试区域的SPF值。其中,遇水处理的方法为:在距离测试区域A的10cm处,喷洒3次纯水水雾,使测试区域A均匀分布有水雾。

[0118] (2)测试结果

[0119] 将测试区域A的SPF值记录为遇水后SPF值,将测试区域B的SPF值记录为遇水前SPF值,并计算遇水前后SPF值的变化率,结果如表3所示。

[0120] 表3

[0121]

	遇水前 SPF 值	遇水后 SPF 值	变化率
实施例 1	51.8	70.8	36.7%
实施例 2	50.2	67.1	33.7%
实施例 3	50.3	66.9	33.0%
实施例 4	47.2	60.7	28.6%
实施例 5	48.6	63.2	30.0%
实施例 6	49.3	64.7	31.2%
实施例 7	49.1	65.1	32.6%
实施例 8	48.4	64.3	32.9%

[0122]

对比例 1	46.8	44.3	-5.3%
对比例 2	46.4	39.5	-14.9%
对比例 3	47.0	41.2	-12.3%
对比例 4	45.9	38.2	-16.8%
对比例 5	45.5	36.6	-19.6%
对比例 6	46.7	40.3	-13.7%
对比例 7	46.9	43.4	-7.5%
对比例 8	47.1	45.0	-4.5%
对比例 9	46.6	44.2	-5.2%
对比例 10	41.6	31.7	-23.8%
对比例 11	43.8	34.8	-20.5%
对比例 12	41.0	31.3	-23.7%
对比例 13	45.7	50.1	9.6%
对比例 14	44.9	49.7	10.7%
对比例 15	41.5	38.3	-7.7%
对比例 16	40.5	27.8	-31.4%

[0123] 可见,含有对比例1～12、15～16的防晒产品9～20、23～24在遇水后,防晒能力均显著下降,而含有实施例1～8的防晒产品1～8在遇水后,防晒能力出现了显著的提升,且其提升程度显著高于含有对比例13～14的防晒产品21～22。表明本发明利用特定成分的改性剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的定向修饰,使得到的防晒剂能在遇水后发生重排,防晒能力不降反升,解决了日常使用过程中因出汗导致的防晒能力减弱等问题。

[0124] 二、PFA值测试

[0125] (1)测试方法

[0126] 选取18～60岁的72名受试者(其中女性44名、男性28名),随机平分为24组,每种防晒产品分别在3个受试者背部进行测试。在72名受试者的背部分别选取两个测试区域A与B,每个测试区域涂抹2mg/cm^{2}的样品(防晒产品1～24)后,其中测试区域A进行遇水处理,测试区域B不进行遇水处理,等待15min后两个测试区域同时开始紫外线照射,再参照《化妆品安全技术规范》中防晒化妆品长波紫外线防护指数(PFA值)的测定方法分别测定两个测试区域的PFA值。其中,遇水处理的方法为:在距离测试区域A的10cm处,喷洒3次纯水水雾,使测试区域A均匀分布有水雾。

[0127] (2)测试结果

[0128] 将测试区域A的PFA值记录为遇水后SPF值,将测试区域B的PFA值记录为遇水前SPF值,并计算遇水前后PFA值的变化率,结果如表4所示。

[0129] 表4

[0130]

	遇水前PFA值	遇水后PFA值	变化率
实施例1	22.8	30.6	34.2%
实施例2	21.9	28.5	30.1%
实施例3	22.1	28.9	30.8%
实施例4	20.1	25.2	25.4%
实施例5	20.5	25.9	26.3%
实施例6	20.8	26.7	28.4%
实施例7	20.7	26.5	28.0%
实施例8	21.0	26.9	28.1%
对比例1	19.5	18.6	-4.6%
对比例2	19.7	16.5	-16.2%
对比例3	20.0	17.5	-12.5%
对比例4	19.1	15.8	-17.3%
对比例5	18.3	15.0	-18.0%
对比例6	19.4	16.0	-17.5%
对比例7	17.8	16.1	-9.6%
对比例8	18.5	16.8	-9.2%
对比例9	18.2	16.6	-8.8%
对比例10	15.5	10.9	-29.7%
对比例11	17.6	13.3	-24.4%
对比例12	15.3	10.8	-29.4%
对比例13	17.9	19.2	7.3%
对比例14	17.4	18.9	8.6%
对比例15	15.1	13.7	-9.3%
对比例16	14.9	9.4	-36.9%

[0131] 可见,含有对比例1～12、15～16的防晒产品9～20、23～24在遇水后,防晒能力均显著下降,而含有实施例1～8的防晒产品1～8在遇水后,防晒能力出现了显著的提升,且其提升程度显著高于含有对比例13～14的防晒产品21～22。表明本发明利用特定成分的改性

剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的定向修饰,使得到的防晒剂能在遇水后发生重排,防晒能力不降反升,解决了日常使用过程中因出汗导致的防晒能力减弱等问题。

[0132] 三、仪器测试

[0133] (1)测试方法

[0134] 取防晒产品1～24分别点加于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板的毛表面上,再用戴有乳胶医用指套的手指涂抹样品,使之成为均匀表面,加样量控制在1.8～2.2mg/cm^2,且样品中不得含有气泡。然后将PMMA板置于温度20～30℃和相对湿度40％～60％的环境中,放置20min,再用完成仪器校准和空白校准后的SPF仪测定其SPF值(每样片测定点不得少于4点,结果取平均值),即为遇水前SPF值。

[0135] 遇水前SPF值测量完毕后,再将PMMA板浸没在硬度为50～500mg/L的水中,搅拌40min(转速300rpm/min)后,取出PMMA板,并干燥至其表面水滴消失,再次用SPF仪测定其SPF值(每样片测定点不得少于4点,结果取平均值),即为遇水后SPF值。

[0136] 结果如表5所示。

[0137] 表5

[0138]

	遇水前 SPF 值	遇水后 SPF 值	变化率
实施例 1	52.7	66.8	26.8%
实施例 2	50.1	62.3	24.4%
实施例 3	50.7	62.7	23.7%
实施例 4	47.6	57.0	19.7%
实施例 5	48.9	58.7	20.0%
实施例 6	49.2	59.8	21.5%
实施例 7	49.5	60.7	22.6%
实施例 8	49.3	60.1	21.9%
对比例 1	46.9	39.7	-15.4%
对比例 2	46.8	36.5	-22.0%
对比例 3	46.7	39.1	-16.3%

[0139]

对比例 4	45.2	34.9	-22.8%
对比例 5	45.9	33.8	-26.4%
对比例 6	47.3	35.9	-24.1%
对比例 7	45.7	37.5	-17.9%
对比例 8	42.6	35.8	-16.0%
对比例 9	44.8	37.8	-15.6%
对比例 10	43.1	28.1	-34.8%
对比例 11	45.5	31.8	-30.1%
对比例 12	42.9	27.7	-35.4%
对比例 13	46.6	47.5	1.9%
对比例 14	47.0	45.3	-3.6%
对比例 15	46.0	37.1	-19.3%
对比例 16	42.5	16.8	-60.5%

[0140] 可见,含有对比例1～12、14～16的防晒产品9～20、22～24在遇水后,防晒能力均显著下降,而含有实施例1～8的防晒产品1～8在遇水后,防晒能力出现了显著的提升,且其提升程度显著高于含有对比例13的防晒产品21。表明本发明利用特定成分的改性剂对特定粒径的氧化锌与二氧化钛进行改性,完成氧化锌与二氧化钛表面的定向修饰,使得到的防晒剂能在遇水后发生重排,防晒能力不降反升,不仅能解决日常使用过程中因出汗导致的防晒能力减弱等问题,还能解决在游泳等过程中大量接触水导致的防晒能力减弱等问题。

[0141] 本发明最初旨在提供一种涂抹后防晒膜均匀致密的防晒剂,然而在使用过程中意外地发现其拥有水诱导防晒膜致密重排的特性,并能使防晒性能进一步提升,在模拟出汗(SPF值测试、PFA值测试部分)及游泳(仪器测试部分)的实验中均表现出较强的防晒性能。

[0142] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。