

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510137099.0

[51] Int. Cl.

A61K 8/29 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

C01B 33/113 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577139C

[22] 申请日 2005.12.23

[21] 申请号 200510137099.0

[30] 优先权

[32] 2004.12.23 [33] EP [31] 04030587.2

[73] 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 于尔根·迈尔 凯·舒马赫

斯特芬·哈森察尔 海克·里德曼

安·格雷

[56] 参考文献

US6663851B 2003.12.16

US2003/0129153A 2003.7.10

WO2004/056927A 2004.7.8

US6022404A 2000.2.8

CN1183038A 1998.5.27

审查员 王海鹏

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 45 页

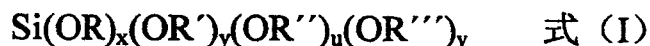
[54] 发明名称

表面 - 改性的二氧化硅 - 二氧化钛的混合氧化物

[57] 摘要

用表面改性剂对热解制备的二氧化硅 - 二氧化钛的混合氧化物进行喷雾而制备热解制备的表面 - 改性的二氧化硅 - 二氧化钛的混合氧化物。所述表面 - 改性的、热解制备的二氧化硅 - 二氧化钛的混合氧化物可用于防晒配制品中。

1. 热解制备的、表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物，通过以式 (I) 的有机硅烷或由式 (I) 的有机硅烷部分水解和缩合形成的硅烷作为表面改性剂改性热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的方法而制备；



$x=0, 1, 2, 3, 4;$

$y=0, 1, 2, 3, 4;$

$u=0, 1, 2, 3, 4;$

$v=0, 1, 2, 3, 4;$

$x+y+u+v=4;$ 以及

R、R'、R''和 R'''各自独立地代表 C₁-C₃ 的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的热解制备的、表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的制备方法，其特征在于：在混合器中，任选首先用水对热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物进行喷雾，然后用表面改性剂进行喷雾，再任选进行混合，并对最终混合物进行回火。

3. 根据权利要求 1 所述的热解制备的、表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的制备方法，其特征在于：用以蒸气形式的表面改性剂对热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物进行处理，然后对该混合物进行热处理。

4. 防晒剂，其特征在于，它们包含 0.1-25 重量%的如权利要求 1 所述的表面-改性的、热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物。

5. 根据权利要求 4 所述的防晒剂，其特征在于，它们包含在水相中的如权利要求 1 所述的表面-改性的、热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物，和在油相中的已被赋予疏水性的金属氧化物。

表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物

技术领域

本发明涉及由热解制备的、表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物及其制备方法，以及它们在防晒配制品中的用途。

背景技术

包含 UV 过滤剂的化妆品制剂，如霜或露被用来保护皮肤防止受到太强烈的 UV 辐射。

作为 UV 过滤剂，它们通常包含一种或多种在 290-400 nm 波长范围内有吸收的有机化合物，所述范围被分为两部分：UVB 辐射(290-320 nm)；UVA 辐射(320-400 nm)。

具有更高能量的 UVB 辐射会引起晒斑，还会导致对免疫防卫的抑制，而会更深地穿透入皮肤层的 UVA 辐射会引起皮肤早熟老化。由于两种辐射的共同作用据说会促进由于光线所致的皮肤病，如皮肤癌，因此，很早就开始了对业已取得的 UV 保护进行更进一步改进的可能的方法的探索。

金属氧化物，如二氧化钛或氧化锌，被广泛应用于防晒剂中。其作用主要是基于对破坏性紫外辐射的反射、散射和吸收，并且主要取决于金属氧化物的初级粒子大小。

微细二氧化钛由于其化学惰性和毒理学的无害性，并且既不会引起皮肤刺激也不会促进感受性，因此被用于许多化妆品配制品中。

微细二氧化钛可通过湿式化学沉淀法或热(热解)气相法来制备。

热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物可从 DE 4235996 中获

知。

已知的热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的缺点是其光催化活性，而这将引发导致防晒剂组成改变的反应。

因此，业已开发出了在不降低这些金属氧化物的 UV-屏蔽性能的情况下降低它们光催化活性的许多方法，例如，用二氧化硅和/或氧化铝的壳对其进行包围。

另外，通过用有机硅烷使其疏水，也可降低二氧化钛的光活化性。多年来一直在市场出售的微细、热解的二氧化钛是二氧化钛 T 805 或 AEROXIDE TiO₂ T 805(Degussa AG)。该产品可根据 AEROSIL 法通过四氯化钛的火焰水解反应，然后用有机硅烷使该产物疏水而制备。例如，在 EP 0722992 中描述了已疏水的热解的钛-铁的混合氧化物。

然而，疏水、热解的二氧化钛不能分散于防晒乳状液的水相中，仅仅能够分散于油相中。然而，由于水相通常占 60%以上，因此大部分的防晒配制品不能够用作二氧化钛的“载体”。因此，防晒乳状液的二氧化钛的含量有一上限值，以总配制品计，其通常仅仅为 3-5 重量%。因此，这意味着，在不添加另外的有机 UV 过滤剂和/或氧化锌的情况下，具有光保护因子大于 10 的防晒剂只能通过更高的开支来生产。

表面-处理过的亲水性的、热解的二氧化钛可通过用二氧化硅对其进行涂布来制备，例如，如 DE 10260718 和在此提及的其它出版物中所述。然而，这些物质显示出了显著的光活化性，因此，对于用作 UV 过滤剂只有有限的适用性。

此外，已知的疏水性的和亲水性的、热解的二氧化钛的缺点是：

- 由其制备的防晒配制品在施用至皮肤上时具有不足的透明度，
- 需要复杂的分散，

-在分散于例如化妆油或化妆水中时显著的增稠效应使之难以制备具有高二氧化钛含量的分散体或防晒剂，

-所制得的防晒配制品在皮肤上感觉黯淡。

发明内容

因此,本发明的目的是找到没有所述这些缺点的、热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物。本发明的另一目的在于制备具有改善透明度和感觉性能以及具有高防晒因子的防晒剂。

本发明提供热解制备的、表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物。

表面改性剂主要由二氧化硅组成,其由相应的原料形成。其中可存在来自原料(表面改性剂)的烷氧基。

根据本发明的表面改性可以是完全的或部分的。

根据本发明的表面-改性的、热解制备的、二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物具有亲水性。

本发明进一步提供了表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的制备方法,该方法的特征在于:在混合器中,首先任选用水对热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物进行喷雾,然后用表面改性剂进行喷雾,再任选进行混合,并对最终混合物进行回火。

可以用酸例如盐酸对所用的水进行酸化,使之 pH 值为 7-14。可以用碱液使所用的水成为碱性,使之 pH 值为 7-14。如果使用多种表面改性剂的话,除独立地、顺序地或以混合物的形式使用外,这些改性剂还可一起使用。

表面改性剂可溶解于合适的溶剂中。当喷雾完成时,可进行 5-30 分钟的混合。然后,在 20-400℃ 的温度下使混合物经受 0.1-6 小时的热处理。热处理可在保护气体例如氮气气氛下进行。

用于热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物表面改性的另一方法,可通过用以蒸气形式的表面改性剂对热解制备的二氧化硅-二氧化钛

的混合氧化物进行处理,然后使该混合物经热处理而进行。

热处理可在 50-800℃ 的温度下进行 0.1-6 小时。

热处理可在保护气体例如氮气气氛下进行。另外,热处理也可在不同温度下分多个步骤进行。

可通过单组分,双组分或超声喷嘴来施用表面改性剂。

表面改性能够在可加热的混合器和具有喷雾装置的干燥器中连续或分批进行。合适的装置例如可以是:犁头混合器、研磨盘、流化床或固定床干燥器。

当热处理完成时,可对本发明的氧化物进行研磨。为此,可使用针式研磨盘、齿状研磨盘或喷射磨。

作为热解制备的、二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物,原则上可以使用任何热解制备的、二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物。

特别是可以使用例如如下的氧化物:

-通过火焰水解反应(也即热解法)制备的二氧化钛混合氧化物,其 BET 表面积为 10-150 m²/g,作为混合氧化物的组成其包含 1-30 重量%的二氧化硅。其可由 DE 4235996 获知,

-通过火焰水解反应制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物粉末,其由初级粒子的聚集体组成,其特征在于:

--BET 表面积为 90±15 m²/g,

--二氧化钛含量为 50±8 重量%,

--锐钛矿/金红石比例为 60:40 至 70:30。

该二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物粉末可由 DE 102004024500.2 获知。

-由具有二氧化钛核和二氧化硅壳的颗粒组成的粉末,其特征在于:二氧化硅的含量为 0.5-40 重量%,BET 表面积为 5-30 m²/g,并且由具有二氧化硅壳和二氧化钛核的初级粒子组成。该二氧化硅-二氧化钛的混合氧

化物可由 WO 2004/056927 获知。

因此，有可能使用由具有二氧化钛核和二氧化硅壳的颗粒组成的粉末，该粉末的特征在于：

- 其包含的二氧化硅含量为 0.5-40 重量%，
- 其 BET 表面积为 $5-300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，和
- 其由具有二氧化硅壳和二氧化钛核的初级粒子组成。

根据本发明，在粉末中二氧化硅的含量为 0.5-40 重量%。当该含量低于 0.5 重量%时，将不能够保证完全封闭的二氧化硅壳。当所述含量超过 40 重量%时，涂有二氧化硅的二氧化钛粉末的 UV 吸收率将变得太低。

根据本发明的粉末的 BET 表面积根据 DIN 66131 来测定。

初级粒子被理解为在不断裂化学键的情况下不能再被分裂的极小颗粒。

这些初级粒子可一起生长以形成聚集体。聚集体可由如下事实来辨别：其表面积小于组成聚集体的初级粒子的表面积的总和。此外，在分散时聚集体不会完全分裂成初级粒子。具有低 BET 表面积的根据本发明的粉末可以完全或主要地以非-聚集的初级粒子的形式存在，而具有高 BET 表面积的根据本发明的粉末具有更高程度的聚集形式或完全是聚集形式。

优选的是，所述聚集体由通过二氧化硅壳而一起生长的初级粒子组成。基于所述聚集体结构的本发明的粉末，在具有高吸收率的同时显示出特别低的光活化性。

更具体地说，根据本发明的粉末，其二氧化硅含量为 1-20 重量%。

本发明粉末的二氧化钛核的金红石/锐钛矿改性剂的比例可在宽范围内改变。例如金红石/锐钛矿改性剂的比例可以从 1:99 至 99:1，优选从 10:90 至 90:10。二氧化钛改性剂显示出不同的光活化性。利用宽范围的金红石/锐钛矿改性剂比例，以及二氧化硅壳的含量，有可能以明确的方式选择例如应用于防晒剂中的粉末。

根据本发明能够使用的粉末，其在 320 nm 的吸收率优选至少为 95%，特别优选至少为 97%，且在 360 nm 的吸收率优选至少为 90%，特别优选至少为 92%。在每种情况下，吸收率是在具有 3 重量%固含量的粉末的水分散体中确定的。

根据本发明能够使用的粉末，其光活化性因子(photoactivity index)优选低于 0.5，特别优选低于 0.3。

当测量光活化性因子时，待测量的试样悬浮于 2-丙醇中并利用 UV 光对其照射 1 小时。然后测量所形成的丙酮的浓度。

光活化性因子是：当利用本发明的粉末时所测定的丙酮浓度与当利用二氧化钛 P25(得自 Degussa 的热解制备的二氧化钛)时所测定的丙酮浓度的商。

以 mg/kg 表示的丙酮浓度可用作试样光催化活性的量度，这是因为丙酮的形成可根据公式 $dc[Ac]/dt=k$ 的零级的动力学方程来描述。

根据本发明的粉末的等电点(IEP)优选在 pH 值为 1-4，特别优选 pH 值为 2-3。

因此，例如在防晒剂所针对的 pH 值为 5-7 的范围内，可制备稳定的分散体。没有壳的二氧化钛颗粒在该范围内将形成不稳定的分散体，除非将另外的添加剂添加至该分散体中。

IEP 表明了 ζ 电位为零时的 pH 值。在二氧化钛的情况下，IEP 在 pH 值为约 5-6；在二氧化硅的情况下，IEP 在 pH 值为约 2-4。在其中颗粒表面上带酸性或碱性基团的分散体中，电荷可通过调节 pH 值来改变。pH 值和 IEP 之间的差值越大，分散体就越稳定。

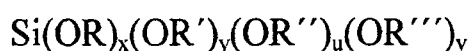
ζ 电位是颗粒表面电荷的量度。 ζ 电位被理解为：在分散体中的本发明粉末颗粒/电解质的电化学双层内在剪切平面处的电势。 ζ 电位尤其取决于颗粒种类，例如二氧化硅、二氧化钛、涂有二氧化硅的二氧化钛。相同材料的颗粒将具有相同的表面电荷符号，并因此将相互排斥。然而，如

果 ζ 电位太小的话, 排斥力将不能够抵消颗粒的范德华引力, 颗粒将发生絮凝和可能的沉降。

本发明粉末的 ζ 电位在水分散体中测量。

此外, 根据本发明的粉末, 其 BET 表面积优选为 40-120 m²/g, 特别优选为 60-70 m²/g。

作为表面改性剂(单组分或多组分), 可以使用如下通式的二氧化硅或有机硅烷:



$x=0, 1, 2, 3, 4,$

$y=0, 1, 2, 3, 4,$

$u=0, 1, 2, 3, 4,$

$v=0, 1, 2, 3, 4,$

$x+y+u+v=4$

R=烷基, 如甲基、乙基、丙基...

R'=烷基, 如甲基、乙基、丙基...

R''=烷基, 如甲基、乙基、丙基...

R'''=烷基, 如甲基、乙基、丙基...

另外, 还可能使用通过如下种类的硅烷的部分水解和缩合所形成的硅烷: $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OR}')_y(\text{OR}'')_u(\text{OR}''')_v$ (如上所述), 例如, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3$ 。所述的水解和缩合产物可以自制或商购获得, 例如, DYNASIL[®] 40(Degussa AG)。

优选的是, 使用四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

另外, 本发明还提供包含 0.1-25 重量%表面-改性的、热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的防晒剂。

另外, 本发明还提供如下的防晒剂, 其特征在于, 它们包含在水相中的、用二氧化硅表面处理的热解二氧化钛和在油相中的、已被导致疏水的

金属氧化物。

另外，本发明还涉及这些制剂防 UVA 和 UVB 光线的用途。

根据本发明的且包含一种或更多种油相的防晒配制品，优选另外可包含一种或更多种水相，并且以例如 W/O、O/W、W/O/W 或 O/W/O 乳状液的形式。这样的配制品优选还可是微乳状液、粘性物、泡沫(所谓的奶油冻)、固体乳状液(即被固体稳定的乳状液，例如，Pickering 乳状液)、可喷雾乳状液或液体分散体。此外，所述制剂还可优选是不含油的和/或水-醇溶液。

根据本发明，另外优选的是(宏观)两相或多相体系。在本发明的范围内，“两相或多相”意指在独立地以层状形式彼此层叠的两相或多相。在本发明的范围内，特别有利的是，至少一个宏观上可见的相是(W/O、O/W、微-)乳状液。当以此方式观察(宏观)时，发现所述乳状液是一个相，当然，尽管对于本领域技术人员而言，所述乳状液本身可通过彼此均匀化的两相或多相形成。从长远观点来看，该“乳状液相”是稳定的，因此，甚至在长期(数月，数年)存放之后，乳状液内也不会发生相分聚或相分离。

宏观可见的相或层可有利地在短期内被乳化，例如通过摇动以形成均匀的乳状液，然而在长期存放时它是不稳定的，在数分钟，数小时或数天内将再次分离成以层状形式的彼此层叠的两个或更多个相。

在本发明的范围内，特别有利的是，至少一个宏观上可见的相是微乳状液，并且至少另一个宏观可见相是油相。

在本发明的范围内，可喷雾的 O/W 乳状液，特别是 O/W 微乳状液是特别有利的。

乳状液液滴的直径在约 1 至约 50 微米的范围内，所述液滴通常是“单个”，也即不是多个。在没有另外的着色添加剂的情况下，这样的“微乳状液”是乳白色的并且是不透明的。液滴直径在约 0.5 至约 1 微米

的更细小的“微乳状液”(也没有着色添加剂)呈蓝白色并且是不透明的。这样的“微乳状液”的粘度通常较高。

另一方面,在本发明范围内的微乳状液的液滴直径从约 50 至约 500 纳米的范围内。这样的微乳状液是蓝白色至半透明并且绝大多数是低粘度的。许多 O/W 型微乳状液的粘度可与水相的粘度相比。

微乳状液的优点在于:与“粗乳状液”的分散相相比,活性成分能够以更为精细的分散形式存在于分散相中。由于其低粘度,因此,另外的优点是:它们是可喷雾的。如果将微乳状液用作化妆品的话,相应的产品将以化妆品高的有效性而著名。

根据本发明,特别有利的是:通过所谓的转相温度技术可获得的 O/W 微乳状液,并且包含至少一种选自具有如下性能乳化剂的乳化剂(乳化剂 A):

-其亲脂性取决于温度,因此,通过升高温度亲脂性将增加,而通过降低温度,乳化剂的亲脂性将降低。

有利的乳化剂 A 例如是:聚乙氧基脂肪酸(硬脂酸聚乙二醇(100)酯(PEG-100 硬脂酸酯)、PEG-20 硬脂酸酯、PEG-150 月桂酸酯、PEG-8 二硬脂酸酯等等)和/或聚乙氧基化脂肪醇(cetearath-12、cetearath-20、isoceteth-20、beheneth-20、laurath-9 等等)和/或烷基聚苷(alkyl polyglycosides)(鲸蜡芳基苷(cetearyl glycoside)、硬脂酰苷、棕榈基苷等等)。

假设是主要通过改变温度引起相转化,则获得 O/W 乳状液,特别是 O/W 微乳状液,通过所使用乳化剂的浓度来确定油滴的大小,以使较高的乳化剂浓度产生较小的液滴,而较低的乳化剂浓度形成较大的液滴。所述液滴的大小通常为 20-500 纳米。

在本发明的范围内,有利的是进一步利用不属于乳化剂 A 定义范围内的 W/O 和/或 O/W 乳化剂,例如,以增加本发明制剂的湿稳定性。在本发明中,例如可以使用:烷基甲基硅氧烷共聚多醇(alkyl methicone copolyols)

和/或烷基二甲基硅氧烷共聚多醇(特别是十六基二甲基硅氧烷共聚多醇、月桂基甲基硅氧烷共聚多醇), W/O 乳化剂(例如, 脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、甘油基硬脂酸酯、甘油硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、卵磷脂、甘油基异硬脂酸酯、聚甘油基-3-油酸酯、聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、PEG-7 氢化蓖麻油、聚甘油基-4-二硬脂酸酯、丙烯酸酯/C₁₀₋₃₀-烷基丙烯酸酯交联聚合物、脱水山梨醇异硬脂酸酯、泊洛沙姆 101(poloxamer 101)、聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸酯、聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、聚甘油基-4-二聚羟基硬脂酸酯、PEG-30 二聚羟基硬脂酸酯、二异硬脂酸基聚甘油基-3-二异硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、聚甘油基-3-二聚羟基硬脂酸酯)和/或硫酸或磷酸的脂肪酸酯(磷酸十六酯、三[十二烷基聚氧乙烯(4)醚]磷酸酯, 三[油基聚氧乙烯(8)醚]磷酸酯、磷酸硬脂酰酯、硫酸鲸蜡芳基酯等等]。

在本发明范围内另外有利的可喷雾的 O/W 乳状液是低粘度化妆品或皮肤学的水分散体, 其包含至少一个油相和至少一个水相, 其中, 通过至少一种凝胶前体(gel former)使该制剂稳定化并且不是必需包含乳化剂, 但可以包含一种或更多种乳化剂。

用于所述制剂的有利的凝胶前体例如是: C₁₀₋₃₀-烷基丙烯酸酯和丙烯酸、甲基丙烯酸或其酯的一种或更多种单体的共聚物。这样的化合物的 INCI 命名是“丙烯酸酯/C₁₀₋₃₀ 烷基丙烯酸酯的交联聚合物”。得自 Goodrich (Noveon)的 Pemulen®类 TR1、TR2 和 TRZ 是特别有利的。

对于所述制剂, Carbopols 也是有利的凝胶前体。carbopols 是丙烯酸的聚合物, 特别是丙烯酸酯-烷基丙烯酸酯共聚物。有利的 carbopols 例如是: 907、910、934、940、941、951、954、980、981、1342、1382、2984 和 5984 以及 ETD 类 2020、2050 和 carbopols Ultrez 10。用于所述制剂另外的有利凝胶前体是黄原酸胶、纤维素衍生物和槐豆粉。

可使用的可能的(任选的)乳化剂是: 乙氧基脂肪醇或乙氧基脂肪酸(特别是 PEG-100 硬脂酸酯、cetareth-20)和/或其它非-离子表面活性物质。

另外也有利的是，极低粘度至可喷雾的乳状液也可以是 W/O 或硅油包水(W/S)的乳状液。特别有利的是包含如下物质的 W/O 或 W/S 乳状液：

-至少一种 HLB 值 ≤ 8 的硅氧烷乳化剂(W/S)和/或至少一种 HLB 值 < 7 的 W/O 乳化剂，和

-至少一种 HLB 值 > 10 的 O/W 乳化剂。

所述的制剂另外还可包含至少 20 重量%的脂类，对于脂相，可能有利的是还包含硅油，或甚至还可能全部由这样的油组成。硅氧烷乳化剂可有利地选自：烷基甲基硅氧烷共聚多醇和/或烷基二甲基硅氧烷共聚多醇（例如，由 Goldschmidt AG 以商标 ABIL®B 8842、ABIL®B 8843、ABIL®B 8847、ABIL®B 8851、ABIL®B 8852、ABIL®B 8863、ABIL®B 8873 和 ABIL®B 88183 销售的二甲基硅氧烷共聚多醇，十六基二甲基硅氧烷共聚多醇[Goldschmidt AG/ABIL®EM 90]，环甲基硅氧烷二甲基硅氧烷共聚多醇[Goldschmidt AG/ABIL®EM 97]，月桂基甲基硅氧烷共聚多醇[Dow Corning Ltd. I Dow Corning 5200 Formulation Aid]，辛基二甲基硅氧烷乙氧苷(octyl dimethicone ethoxy glucoside)[Wacker]。

HLB 值小于 7 的 W/O 乳化剂可有利地选自：脱水山梨糖醇单硬脂酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯，卵磷脂，甘油基羊毛酸酯，羊毛脂，氢化蓖麻油，甘油基异硬脂酸酯，聚甘油基-3-油酸酯，季戊四醇基异硬脂酸酯，甲基葡萄糖二油酸酯，混合有羟基硬脂酸酯和蜂蜡的甲基葡萄糖二油酸酯，PEG-7 氢化蓖麻油，聚甘油基-4-异硬脂酸酯，己基月桂酸酯，丙烯酸酯/C₁₀₋₃₀-烷基丙烯酸酯的交联聚合物，脱水山梨醇异硬脂酸酯，聚甘油基-2-二聚羟基硬脂酸酯，聚甘油基-3-二异硬脂酸酯，PEG-30 二聚羟基硬脂酸酯，二异硬脂酰基聚甘油基-3-二异硬脂酸酯，聚甘油基-3-二聚羟基硬脂酸酯，聚甘油基-4-二聚羟基硬脂酸酯，聚甘油基-3-二油酸酯。

HLB 值大小 10 的 O/W 乳化剂有利地选自：混有 cetareth-20 的甘油基硬脂酸酯，cetareth-25，混有十八烷醇的 cetareth-6，混有 PEG-40 蓖

麻油和鲸蜡基硬脂酰基硫酸钠的鲸蜡基硬脂酰醇, triceteareth-4 磷酸酯, 甘油基硬脂酸酯, 鲸蜡基硬脂酰基硫酸钠, 卵磷脂 trilaureth-4 磷酸酯, laureth-4 磷酸酯, 硬脂酸, 丙二醇硬脂酸酯 SE, PEG-9 硬脂酸酯, PEG-20 硬脂酸酯, PEG-30 硬脂酸酯, PEG-40 硬脂酸酯, PEG-100 硬脂酸酯, ceteth-2, ceteth-20, 聚山梨酸酯-20, 聚山梨酸酯-60, 聚山梨酸酯-65, 聚山梨酸酯-100, 混有 PEG-100 硬脂酸酯的甘油基硬脂酸酯, cetareth-3, 异十八烷酰基甘油基醚, 混有鲸蜡基硬脂酰基硫酸钠的鲸蜡基硬脂酰基醇, PEG-40 硬脂酸酯, 乙二醇二硬脂酸酯, 聚甘油基-2-PEG-4-硬脂酸酯, cetareth-12, cetareth-20, cetareth-30, 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯, steareth-10, PEG-20 硬脂酸酯, 硬脂基聚氧乙烯(21)醚(steareth-21), steareth-20, isosteareth-20, PEG-45/十二烷基醇共聚物, 甘油基硬脂酸酯 SE, ceteth-20, PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯, 甘油基硬脂酸柠檬酸酯, 磷酸鲸蜡酯, 硫酸鲸蜡酯, 脱水山梨醇倍半油酸酯, triceteareth-4-磷酸酯, trilaureth-4-磷酸酯, 聚甘油基甲基葡萄糖二硬脂酸酯, 鲸蜡基磷酸钾, isosteareth-10, 聚甘油基-2-倍半硬脂酸酯, ceteth-10, isoceteth-20, 混有 cetareth-20 的甘油基硬脂酸酯, cetareth-12, 鲸蜡基硬脂酰基醇和棕榈酸鲸蜡酯, PEG-30 硬脂酸酯, PEG-40 硬脂酸酯, PEG-100 硬脂酸酯。

另外有利的是水-醇溶液。所述溶液可包含 0-90 重量%的乙醇。在本发明的范围内, 水-醇溶液还可有利的包含增溶剂, 例如 PEG 40 或 PEG-60 氢化蓖麻油。

根据本发明的制剂还可有利地用作化妆品或皮肤学的浸渍溶液, 利用该溶液可湿润水-不溶性物质, 特别是例如织物或无纺布。这样的浸渍溶液优选是低粘度的, 特别是可喷雾的(例如, PIT 乳状液、水分散体、W/O 乳状液、油、水溶液等等), 并且优选具有低于 2000 mPa·s, 特别是低于 1500 mPa·s 的粘度(测量装置: Haake Viskotester VT 02, 25°C)。利用这样

的浸渍溶液，有可能获得例如化妆用的防晒布，防护布等等，其提供了低粘度化妆用的和皮肤学的浸渍溶液与柔软的水-不溶性材料的结合。

根据本发明的制剂还可有利地呈无水油或油凝胶或糊状物的形式。有利的油例如是：合成的，半-合成的或天然的油，如菜子油，米糠油，鳄梨油，橄榄油，矿物油，椰子甘油酯，丁二醇二辛酸酯/二癸酸酯，C₁₂-C₁₅-烷基苯甲酸酯，碳酸二辛基酯，辛基十二醇等等。作为油-凝胶前体，可以使用熔点大于 25℃的各种蜡。另外还有利的是得自如下的凝胶前体：Aerosils，烷基半乳甘露聚糖(alkylgalactomannans)(例如，得自Hercules的N-Hance AG 200和N-Hance AG 50)和聚乙烯衍生物。

在本发明的范围内，自发泡、泡沫状，后-发泡或可发泡的化妆用的和皮肤学的制剂也是特别有利的。

“自发泡”、“泡沫状”、“后发泡”和“可发泡”被理解为如下述的制剂，在制备期间、在消费者使用期间或以另外的方式使用时，通过引入一种或更多种气体，基本上可产生泡沫。在这样的泡沫中，气泡将(以任何希望的方式)分布于一种(或更多)液相中，对于(发泡的)制剂，宏观上并不是必需要有泡沫的外观。根据本发明的(发泡的)化妆用的或皮肤学的制剂(为方便起见，在下文也称之为泡沫)，例如可以是分散于液体中的宏观上可见的分散体系。然而，另外还可能的是，例如仅仅在(光学)显微镜下才可看见泡沫性质。

此外，根据本发明的泡沫-特别是当气泡太小以致在光学显微镜下观测不到时-还可通过显著增加体系的体积而变得可识别。

特别令人惊奇的是，且同样也是基于创造性的步骤，根据本发明，利用 α -烯烃/马来酸酐共聚物将有助于引入气体，并且，甚至在较高温度(例如 40℃)下长期存放时也能够取得稳定且显著的泡沫增加作用。特别令人惊奇的是，可以使用特定的表面活性剂来分散。令人惊奇的是，与现有技术相比，可以显著地增加气体的引入。例如，在不利用发泡剂如表面活性

剂的情况下，通过使气体体积增加高达 100%，可取得泡沫的增加，而利用表面活性剂是现有技术中常用的方式。

结果是，有可能稳定地形成在高温长期存放后仍具有高气体(空气和/或其它气体，如氧气、二氧化碳、氮、氦、氩等等)体积的配制品。

因此，本发明还涉及将一种或更多种 α -烯烃/马来酸酐共聚物用于增加自-发泡、泡沫状、后泡沫或可发泡化妆用的和皮肤学的制剂发泡性能的用途。

在本发明的范围内，“泡沫增加”被理解为：与根据本发明的不含 α -烯烃/马来酸酐共聚物的相同的制剂相比，引入根据本发明的泡沫中的气体显著地增加。因此，与根据本发明的不含 α -烯烃/马来酸酐共聚物的制剂相比，根据本发明的泡沫能够显著地接受更多的气体体积。

另外，“泡沫增加”还表示：与根据本发明的不含 α -烯烃/马来酸酐共聚物的相同的制剂相比，显著地改善了发泡制剂的稳定性(“泡沫稳定性”)，也就是说，根据本发明随着使用时间的推移，泡沫的破裂得以延迟。

在本发明的范围内，这样的制剂有利地包含由下面组成的乳化剂体系：

A) 至少一种选自完全中和、部分中和或未中和的、支链和/或无支链的、饱和和/或不饱和的脂肪酸的乳化剂 A，其链长为 10-40 个碳原子，

B) 至少一种选自聚乙氧基脂肪酸酯的乳化剂 B，其链长为 10-40 个碳原子且乙氧基化度为 5-100，和

C) 至少一种选自饱和和/或不饱和的、支链和/或无支链的脂肪醇的辅助乳化剂 C，其链长为 10-40 个碳原子。

所述乳化剂 A 优选选自：用传统的碱(例如钠和/或钾的氢氧化物，碳酸钠和/或碳酸钾以及单-和/或三乙醇胺)完全或部分中和的脂肪酸。特别有利的脂肪酸的例子是硬脂酸和硬脂酸酯，异硬脂酸和异硬脂酸酯，棕榈酸

和棕榈酸酯以及肉豆蔻酸和肉豆蔻酸酯。

乳化剂 B 优选选自：PEG-9 硬脂酸酯，PEG-8 二硬脂酸酯，PEG-20 硬脂酸酯，PEG-8 硬脂酸酯，PEG-8 油酸酯，PEG-25 三油酸甘油酯，PEG-40 脱水山梨醇羊毛酯，PEG-15 甘油基蓖麻醇酸酯，PEG-20 甘油基硬脂酸酯，PEG-20 甘油基异硬脂酸酯，PEG-20 甘油基油酸酯，PEG-20 硬脂酸酯，PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯，PEG-30 甘油基异硬脂酸酯，PEG-20 甘油基月桂酸酯，PEG-30 硬脂酸酯，PEG-30 甘油基硬脂酸酯，PEG-40 硬脂酸酯，PEG-30 甘油基月桂酸酯，PEG-50 硬脂酸酯，PEG-100 硬脂酸酯，PEG-150 月桂酸酯。例如，多乙氧基化硬脂酸酯是特别有利的。

根据本发明，辅助乳化剂 C 优选选自：二十二醇($C_{22}H_{45}OH$)，鲸蜡基芳基醇[鲸蜡醇($C_{16}H_{33}OH$)和硬脂醇($C_{18}H_{37}OH$)的混合物]，羊毛脂醇(表示在羊毛蜡皂化之后所获得的羊毛蜡的不能被皂化的醇部分的羊毛蜡醇)。特别优选的是鲸蜡醇和鲸蜡基硬脂醇。

根据本发明，有利的是将乳化剂 A:乳化剂 B:乳化剂 C 的重量比(A:B:C)选择为 a:b:c，其中，a、b 和 c 彼此独立地表示 1-5，优选 1-3 的有理数。特别优选的是约 1:1:1 的重量比。

在本发明的范围内，在所有情况下，以配制品的总重量计，有利的是选择乳化剂 A 和 B 以及辅助乳化剂 C 的总量为 2-20 重量%，有利的是为 5-15 重量%。

在本发明的范围内，还特别有利的是仅通过特别细碎的固体颗粒而稳定的化妆用的或皮肤学的制剂。所述的“不含乳化剂”的乳状液也称之为 Pickering 乳状液。

在 Pickering 乳状液中，固态物质将以层的形式浓缩在油/水界面处，这将阻止分散相的合流。在本发明中，固体颗粒的表面性质十分重要，所述固体颗粒既显示亲水性又显示亲脂性。

有利的是，稳定的固体颗粒还可以在表面(“涂布的”表面)上以斥水的方式被处理，由此，将形成或保持这些固体颗粒的两性。通过本身已知的方法，该表面处理能够提供具有薄的、疏水或亲水层的固体颗粒。

用作稳定剂的微细固体颗粒的平均粒径优选选择在小于 100 微米，特别有利的是小于 50 微米。所用固体颗粒的形式(片，棒，球等等)或改性并不十分重要。

微细固体颗粒优选选自两性的金属氧化物颜料。下列物质是特别有利的：

- 二氧化钛(涂布和未涂布)：例如，得自 Merck 的 Eusolex T-2000，得自 Tayca Corporation 的二氧化钛 MT 100 Z，

- 氧化锌，例如，得自 BASF AG 的 Z-Cote 和 Z-Cote HP1，得自 Tayca Corporation 的 MZ-300、MZ-500 和 MZ-505M，

- 铁氧化物。

如果微细固体颗粒选自如下物质的话，将更为有利：氮化硼，淀粉衍生物(木薯淀粉、玉米淀粉钠、琥珀酸辛炔酯等等)，滑石，胶乳粒子。

如果固体稳定的乳状液包含明显低于 0.5 重量%的一种或更多种乳化剂或甚至完全不含乳化剂的话，根据本发明将是有利的。

另外，在本发明范围内有利的是以条状形式的制剂。从技术的角度考虑，大多数条状形式的配制品是构成所述条状基础物质的固体或半固体蜡和液体油，高度纯化石蜡油和石蜡的无水脂肪混合物。

条状制剂的传统基础物质例如是：液体油(如，石蜡油，蓖麻油，肉豆蔻酸异丙酯，苯甲酸 C₁₂₋₁₅-烷基脂)，半固体组分(例如，凡士林，羊毛脂)，固体组分(例如，蜂蜡，纯白地蜡和微晶蜡或地蜡)和/或高熔点蜡(例如，巴西棕榈蜡，小烛树蜡)。条状含水制剂本身也是已知的，该制剂也可能是 W/O 乳状液的形式。

根据本发明的化妆用的或皮肤学的防晒配制品可用传统的方式组成，

并且用于化妆用的和皮肤学的防晒，也可用于皮肤和/或头发的治疗，护理和清洗，以及用作化妆品中的化妆用产品。

根据其结构，在本发明的范围内，可将化妆用的或局部皮肤学的组合物例如用作皮肤保护霜、洗面奶、日霜或夜霜等等。另外可能的并且有利的是，将本发明的组合物用作药物配制品的基础物。

为了应用，将化妆用的和皮肤学的制剂以传统上对于化妆品的方式以足够的量施加至皮肤和/或头发上。

根据本发明的化妆用的和皮肤学的制剂可包含：化妆用的辅助物质，如传统上在所述制剂中所采用的那些，例如，防腐剂，防腐助剂，络合剂，杀菌剂，香精，阻止或增加泡沫的物质，着色剂，具有着色效应的颜料，增稠剂，润湿物质和/或湿润剂，改善对皮肤感觉的填料，脂肪，油，蜡或化妆用的或皮肤学的配制品的其它传统的组成物，如醇，多元醇，聚合物，泡沫稳定剂，电解质，有机溶剂或硅氧烷衍生物。

在本发明范围内，有利的防腐剂例如是：甲醛-分离剂(cleaving agents)(例如，DMDM 乙内酰脲，其例如可以商品名 Glydant TM 从 Lonza 获得)，丁基氨基甲酸碘代丙基酯(例如以商品名 Glycacil-L、Glycacil-S 从 Lonza 获得和/或得自 Jan Dekker 的 Dekaben LMB)，parabens(即，对-羟基苯甲酸烷基酯，如甲基-、乙基-、丙基-和/或丁基-paraben)，苯氧乙醇，乙醇，苯甲酸等等。根据本发明，防腐体系传统上还有利地包含防腐助剂，例如辛氧基甘油，甘氨酸大豆，等等。

在本发明的范围内，有利的络合剂例如是：EDTA，[S,S]-乙二胺二丁二酸酯(EDDS)，其例如可以商品名 Octaquest 得自 Octel，乙二胺四亚甲基磷酸五钠，其例如可以商品名 Dequest 2046 得自 Monsanto，和/或亚氨基二丁二酸，其特别是以商品名 Iminodisuccinat VP OC 370(约 30%的溶液)和 Baypure CX 100(固体)得自 Bayer AG。

另外，特别有利的制剂是通过将抗氧化剂用作添加剂或活性成分而获

得。根据本发明，制剂有利的包含一种或更多种抗氧化剂。可以使用的、有利的但任选存在的抗氧化剂是所有合适的或传统上用于化妆用的和/或皮肤学应用的抗氧化剂。

在本发明范围内，特别有利的是使用水溶性抗氧化剂，例如维生素，如抗坏血酸及其衍生物。

另外，优选的抗氧化剂是维生素 E 及其衍生物，以及维生素 A 及其衍生物。

以制剂总重量计，制剂中抗氧化剂(一种或多种化合物)的含量优选为 0.001-30 重量%，特别优选的是为 0.05-20 重量%，尤其是 0.1-10 重量%。

如果维生素 E 和/或其衍生物构成抗氧化剂的话，有利的是，以配制品总重量计，从 0.001-10 重量%的范围内选择其相应的浓度。

如果维生素 A 或其衍生物，或胡萝卜素或其衍生物构成抗氧化剂的话，有利的是，以配制品总重量计，从 0.001-10 重量%的范围内选择其相应的浓度。

如果根据本发明的化妆用的制剂包含化妆用的或皮肤学的活性成分的话，这将是特别有利的，优选的活性成分是抗氧化剂，其可保护皮肤不受氧化性损伤。

此外，在本发明范围内有利的活性成分是天然活性成分和/或其衍生物，例如 α -脂酮酸，八氢番茄红素，D-生物素 H，辅酶 Q10， α -葡萄糖基芸香苷，肉碱，肌肽，天然和/或合成的异类黄酮，肌酸，牛磺酸和/或 β -丙氨酸，以及 8-十六碳烯-1,16-二羧酸(双酸，CAS 号 20701-68-2；预备的 INCI 名称为十八烯二酸)。

包含例如已知的抗皱活性成分，如黄酮糖苷(特别是 α -葡萄糖基芸香苷)，辅酶 Q10，维生素 E 和/或衍生物等等的根据本发明的配制品特别有利适用于：例如在皮肤老化时预防和改善化妆用的或皮肤学的皮肤改变，所述老化例如：干燥，粗糙和形成干燥线条，发痒，降低的再滑润性(例

如清洗之后), 毛细管可见的扩张(毛细血管扩张病, cuperosis), 皱纹和线条的松弛和发展, 局部色素沉着过度, 色素沉着不足和缺少色素沉着(例如年龄标志), 对机械应力增加的敏感性(例如皴裂)等等。另外, 在抵抗干燥或粗皮病症状方面它们也是有利的。

根据本发明的制剂的水相可有利地包含: 传统上化妆用的辅助物质, 例如, 醇类, 特别是低碳数的醇, 优选乙醇和/或异丙醇, 低碳数的二醇或多元醇, 以及其醚, 优选丙二醇, 甘油, 丁二醇, 乙二醇, 乙二醇一甲基或一丁基醚, 丙二醇一甲基、一乙基或一丁基醚, 二甘醇一甲基或一乙基醚及类似产物, 聚合物, 泡沫稳定剂, 电解质, 和特别是可有利地选自如下物质的一种或更多种增稠剂: 二氧化硅, 硅酸铝, 多糖及其衍生物, 例如透明质酸, 黄原胶, 羟丙基甲基纤维素, 特别有利的是选自聚丙烯酸酯, 优选选自所谓的 carbopols 的聚丙烯酸酯[得自 Bf. Goodrich], 例如 980, 981, 1382, 2984, 5984, ETD 2020, ETD 2050, Ultrez 10 型 carbopols, 在所有情况下, 其可单独使用或结合使用。

根据本发明的制剂还可有利的包含自-鞣制(self-tanning)物质, 例如二羟丙酮和/或黑素衍生物, 以制剂总重量计其浓度为 1-8 重量%。

另外还有利的是, 根据本发明的制剂还可包含用于防止蚊子、虱子和蜘蛛等等的防护剂。有利的防护剂例如是: N,N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺(商品名: 避蚊胺, “DEET”), 邻苯二甲酸二甲酯(商品名: Palatinol M, DMP), 特别是 3-(N-正丁基-N-乙酰基-氨基)-丙酸乙酯(以商品名 Insekt Repellent TM 3535 得自 Merck)。防护剂可单独使用或结合使用。

增湿剂是赋予用于化妆用的或皮肤学的制剂如下性质的物质或所述物质的混合物, 在施用或分布至皮肤表面上之后, 它们能够降低经上皮丢失的水分(TEWL)和/或以有利的方式使表皮产生水合作用。

在本发明范围内, 有利的增湿剂例如是: 甘油, 乳酸和/或乳酸盐, 特别是乳酸钠, 丁二醇, 丙二醇, 生物糖胶-1, 甘氨酸大豆, 乙基己氧基

甘油，吡咯烷酮羧酸和脲。另外，特别有利的是使用得自多糖的聚合增湿剂，所述多糖是水溶性的和/或水可膨胀的和/或能够在水的帮助下制成凝胶。特别有利的增湿剂的例子是：透明质酸，脱乙酰几丁质和/或富含岩藻糖的多糖，其以注册号 178463-23-5 登记在化学文摘中并且例如可以商品名 Fucogel TM 1000 得自 SOLABIA S. A。另外，增湿剂还可用作抗-皱纹活性成分，用来预防和改善化妆用的或皮肤学的皮肤改变，例如在皮肤老化时发生的皮肤改变。

尽管不是绝对必需的，但根据本发明的化妆用的或皮肤学的制剂还可有利地包含填料，例如，将进一步改善配制品的感觉和化妆性能，例如，使皮肤感受到天鹅绒似的或柔软光滑的感觉。在本发明范围内，有利的填料是淀粉和淀粉衍生物(例如，木薯淀粉，磷酸双淀粉，淀粉辛烯基琥珀酸铝或钠，等等)，既不过滤紫外线也不着色的颜料(例如氮化硼等等)，和/或 Aerosils®。

有利的是，根据本发明配制品的油相选自极性油，例如选自卵磷脂以及脂肪酸三酸甘油酯，具体地说，链长为 8-24 个碳原子，特别是 12-18 个碳原子的、饱和和/或不饱和、支链和/或无支链的烷羧酸的三甘油酯。有利的是，脂肪酸三酸甘油酯可选自合成的、半合成的和天然的油，例如椰子甘油酯，橄榄油，向日葵油，豆油，花生油，菜子油，杏仁油，棕榈油，椰子油，蓖麻油，麦胚油，葡萄子油，蓟油，月见草油，昆士兰果油等等。

根据本发明，另外有利的是：例如动物和植物源的天然蜡，例如蜂蜡及其他昆虫蜡，以及浆果蜡，牛油树脂和/或羊毛脂(羊毛蜡)。

另外，在本发明范围内有利的极性油还可选自：链长为 3-30 碳原子的、饱和和/或不饱和、支链和/或无支链的烷羧酸和链长为 3-30 碳原子的、饱和和/或不饱和、支链和/或无支链醇的酯，以及链长为 3-30 碳原子的、饱和和/或不饱和、支链和/或无支链的醇和芳族羧酸的酯。所述的酯

油可有利地选自：棕榈酸辛基酯，椰子酸辛基酯，异硬脂酸辛基酯，十二烷基肉豆蔻酸辛基酯，辛基十二烷醇，异壬酸鲸蜡芳基酯，肉豆蔻酸异丙酯，棕榈酸异丙酯，硬脂酸异丙基酯，油酸异丙酯，硬脂酸正丁酯，月桂酸正己基酯，油酸正癸基酯，硬脂酸异辛基酯，硬脂酸异壬基酯，异壬酸异壬基酯，棕榈酸 2-乙基己基酯，月桂酸 2-乙基己基酯，硬脂酸 2-己基癸基酯，棕榈酸 2-辛基十二烷基酯，庚酸硬脂酰酯，油酸油基酯，芥酸油基醇酯(oleyl erucate)，油酸瓢儿菜酯，芥酸瓢儿菜酯，硬脂酸十三烷基酯，偏苯三酸十三烷基酯，以及所述酯的合成的、半合成的和天然的混合物，例如霍霍巴油。

另外，所述油相还可进一步选自：碳酸二烷基醚和碳酸二烷基酯；其中有利的例如是碳酸二辛酰基醚(Cetiol OE)和/或碳酸二辛酰酯，例如可以商品名 Cetiol CC 从 Cognis 获得。

另外还优选的是从如下组分中选择油组分：异二十烷，新戊二醇二庚酸酯，二辛酸丙二醇酯/二癸酸丙二醇酯，琥珀酸辛基酯/癸基酯/二甘油基酯，二辛酸丁二醇酯/二癸酸丁二醇酯，乳酸 C₁₂₋₁₃ 烷基酯，酒石酸二-C₁₂₋₁₃ 烷基酯，三异硬脂精，六辛酸二季戊四醇酯/六癸酸二季戊四醇酯，一异硬脂酸丙二醇酯，三辛精，异山梨糖醇二甲基酯。如果本发明配制品的油相包含苯甲酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯或全部由其组成的话，这将是特别有利的。

有利的油组分例如还可以是：水杨酸丁基辛基酯(例如可以商品名 Hallbrite BHB 得自 CP Hall)，苯甲酸十六烷基酯和苯甲酸丁基辛基酯及其混合物(Hallstar AB)和/或癸酸二乙基己基酯(得自 H & R 的 Hallbrite TQ 或 Corapan TQ)。

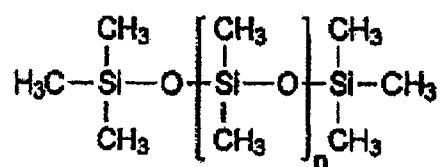
在本发明的范围内还可以有利地使用所述油和蜡组分任何理想的掺合物。

同样，所述油相还可有利地包含非-极性油，例如选自如下的油：支链和无支链的烃和蜡，特别是矿物油，凡士林(矿脂)，石蜡油，角鲨烷和

角鲨烯，聚烯烃，氢化的聚异丁烯和异十六烷。在聚烯烃中，优选聚癸烯。

另外，油相还可有利的包含环状或线性的硅油或全部由这样的油组成，然而，优选的是，除硅油以外，还包括使用附加量的其它的油相组分。

硅油是高分子量合成聚合物，其中，硅原子通过氧原子以链状和/或网状连接，并且硅的剩余价位被烃基团饱和(主要是甲基，较少的是乙基，丙基，苯基等等)。硅油系统地被称为聚硅氧烷。以数量计在该类物质中最为重要的化合物是甲基-取代的聚硅氧烷并且以如下结构式区分：



也被称为聚二甲硅氧烷或二甲基硅氧烷(INCI)。各种链长和不同分子量的二甲基硅氧烷均可获得。

在本发明范围内特别有利的聚硅氧烷例如是二甲基聚硅氧烷[聚(二甲基硅氧烷)]，例如可以商品名 Abil 10-10,000 得自 Th. Goldschmidt。另外有利的是：苯基甲基聚硅氧烷(INCI：苯基二甲基硅氧烷，苯基三甲基硅氧烷)，环状硅氧烷(辛基甲基环四硅氧烷或癸基甲基环五硅氧烷)，根据 INCI，其也称为环甲基硅氧烷，氨基-改性的硅氧烷(INCI：amodimethicones)和硅酮蜡(silicone wax)，例如聚硅氧烷-聚烯烃共聚物(INCI：硬脂酰二甲基硅氧烷和十六烷基二甲基硅氧烷)和二烷氧基二甲基硅氧烷(硬脂酰氧基二甲基硅氧烷和二十二烷氧基硬脂酰基二甲基硅氧烷)，其可以各种 Abil 蜡得自 Th. Goldschmidt。然而，在本发明的范围内也可以有利地使用其它硅油，例如十六基二甲基硅氧烷，六甲基环三硅氧

烷, 聚二甲硅氧烷, 聚(甲基苯基硅氧烷)。

例如, 为了增加产品的湿稳定性和/或光保护因素, 根据本发明的制剂还可另外包含一种或更多种选自如下的硅氧烷弹性体:

a) 包含 R_2SiO 和 $RSiO_{1.5}$ 和/或 $R_3SiO_{0.5}$ 和/或 SiO_2 单元的硅氧烷弹性体, 彼此独立的每个 R 表示氢、 C_{1-24} 烷基(例如甲基、乙基、丙基)或芳基(例如, 苯基或甲苯基)、烯基(例如乙烯基), 并且单元 R_2SiO 与 $RSiO_{1.5}$ 的重量比从 1:1 至 30:1;

b) 在硅油中不溶但可溶胀的硅氧烷弹性体, 其可通过包含硅-键合的氢的聚硅氧烷(1)与包含不饱和脂族基的聚硅氧烷(2)的加成反应获得, 其相对用量可这样选择, 以使聚硅氧烷(1)中的氢含量或聚硅氧烷(2)中的不饱和脂族基中的氢含量为:

-当聚硅氧烷不是环状时, 为 1-20 摩尔%,

-当聚硅氧烷是环状时, 为 1-50 摩尔%。

在本发明的范围内, 有利的是, 硅氧烷弹性体呈球状粉末或凝胶状。

根据本发明有利的球状粉末的硅氧烷弹性体为如下: INCI 命名为二甲基硅氧烷/乙烯基二甲基硅氧烷交联聚合物, 例如可以商品名 DOW CORNING 9506 Powder 得自 DOW CORNING。

对于所述硅氧烷弹性体, 与选自动物和/或植物源的烃的油, 合成油, 合成酯, 合成醚或其混合物结合使用, 将是特别优选的。

对于所述硅氧烷弹性体, 与在室温下为流体或糊状的无支链硅油或环状硅油或其混合物结合使用将是特别优选的。特别有利的是 INCI 名称为二甲基硅氧烷/聚硅氧烷-11 的聚硅氧烷弹性体, 特别是得自 Grant Industries Inc. 的 Gransil type, GCM, GCM-5, DMG-6, CSE Gel, PM-Gel, LTX, ININ Gel, AM-18 Gel 和/或 DMCM-5。

对于所述硅氧烷弹性体, 特别优选的是以硅氧烷弹性体的凝胶和脂质的形式使用, 在所有情况下, 以凝胶总重量计, 凝胶中硅氧烷弹性体的含

量为 1-80 重量%，优选为 10-60 重量%。

在本发明范围内，在所有情况下，以配制品总重量计，有利的是选择硅氧烷弹性体的总量(活性含量)为 0.01-10 重量%，有利的是 0.1-5 重量%。根据本发明的化妆用的和皮肤学的制剂可包含着色剂和/或着色颜料，特别是当它们为化妆用化妆品时。着色剂和着色颜料可选自：化妆品法令相应的准许进口货单或化妆用的着色剂的 EC 目录。在大多数场合下，它们与食品许可的着色剂相同。有利的着色颜料例如是：二氧化钛，云母，铁氧化物(例如， Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， $\text{FeO}(\text{OH})$)和/或氧化锡。有利的着色剂例如是：胭脂红，普鲁士蓝，氧化铬绿，群青蓝和/或锰紫。特别有利的是选择得自 Rowe Colour Index(第三版，Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971)的着色剂和/或着色颜料。

如果根据本发明的配制品为施用于脸上的产品的话，作为着色剂选择一种或更多种得自如下的物质将是有利的：2,4-二羟基偶氮苯，1-(2'-氯-4'-硝基-1'-苯基偶氮)-2-羟基萘，蜡膜红(ceres red)，2-(磺基-1-萘基偶氮)-1-萘酚-4-硫代酸，2-羟基-1,2'-偶氮萘-1'-硫代酸的钙盐，1-(2-磺基-4-甲基-1-苯基偶氮)-2-萘甲酸的钙盐和钡盐，1-(2-磺基-1-萘基偶氮)-2-羟基萘-3-羧酸的钙盐，1-(4-磺基-1-苯基偶氮)-2-萘酚-6-硫代酸的铝盐，1-(4-磺基-1-萘基偶氮)-2-萘酚-3,6-二硫代酸的铝盐，1-(4-磺基-1-萘基偶氮)-2-萘酚-6,8-二硫代酸，4-(4-磺基-1-苯基偶氮)-1-(4-磺苯基)-5-羟基-吡唑啉酮-3-羧酸的铝盐，4,5-二溴荧光素的铝盐和锆盐，2,4,5,7-四溴荧光素的铝盐和锆盐，3',4',5',6'-四氯-2,4,5,7-四溴荧光素及其铝盐，2,4,5,7-四碘荧光素的铝盐，喹啉并酞酮(quinophthalone)二硫代酸的铝盐，靛青-二硫代酸的铝盐，氧化铁红和氧化铁黑(CIN: 77 491 (红)和 77 499 (黑))，氧化铁水合物(CIN: 77 492)，二磷酸锰铵和二氧化钛。

另外还有利的是油溶性天然着色剂，例如辣椒抽提物， β -胡萝卜素或胭脂红。

在本发明范围内另外有利的是：含珠光颜料的配制品。特别是如下所提及的珠光颜料：

1. 天然珠光颜料，例如，
 - “鱼银” (得自鱼鳞的鸟嘌呤/次黄嘌呤混合晶体)，和
 - “珍珠母” (研磨的贝壳)
2. 单晶珠光颜料，例如，氯氧化铋(BiOCl)
3. 层状颜料，例如云母/金属氧化物

珠光颜料例如基于氯氧化铋和/或二氧化钛的粉状颜料或蓖麻油分散体，以及在云母上的氯氧化铋和/或二氧化钛的粉状颜料或蓖麻油分散体。以 CIN 77163 列出的珠光颜料是特别有利的。

另外有利的是例如基于云母/金属氧化物的下列珠光颜料

种类	涂层/层厚度	颜色
银-白色珠光颜料	TiO ₂ : 40-60 nm	银色
干扰颜料(Interference pigments)	TiO ₂ : 60-80 nm	黄色
	TiO ₂ : 80-100 nm	红色
	TiO ₂ : 120-160 nm	绿色
彩色珠光颜料	Fe ₂ O ₃	青铜色
	Fe ₂ O ₃	铜色
	Fe ₂ O ₃	红色
	Fe ₂ O ₃	紫红色
	Fe ₂ O ₃	红-绿色
	Fe ₂ O ₃	黑色
混合颜料	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	金色
	TiO ₂ /Cr ₂ O ₃	绿色
	TiO ₂ /普鲁士蓝	深蓝色
	TiO ₂ /胭脂红	红色

特别优选的是，例如以商品名 Timiron, Colorona 或 Dichrona 得自 Merck 的珠光颜料。

当然，所述珠光颜料的列表并不局限于此。在本发明范围内有利的珠光颜料可通过本身已知的许多方法获得。例如，还可以用金属氧化物，如二氧化硅等等对除云母以外的基材进行涂布。例如，用二氧化钛和三氧化二铁涂布的二氧化硅颗粒(“Ronaspheres”)是有利的，其由 Merck 出售并且特别适合于细小皱纹的光学减少。

另外有利的是，可以完全用基材如云母进行分散。特别优选的是：在不用云母的情况下制备铁珠光颜料。这样的颜料例如以商品名 Sicopearl Kupfer 1000 得自 BASF。

另外，特别有利的是随角异色效应颜料(effect pigments)，其可以各种颜色(黄色，红，绿色，蓝色)、商品名 Metasomes Standard/Glitter 得自 Flora Tech。闪光颗粒与各种辅助物质和着色剂混合(例如，着色剂颜色指数(CI) 19140, 77007, 77289, 77491)。

着色剂和颜料可单独存在或以混合物的形式存在，并且可以相互涂布，通过不同的涂层厚度通常将产生不同的颜色效应。有利的是，在所有情况下，以制剂总重量计，着色剂和给定颜色的颜料的总量例如为 0.1-30 重量%，优选为 0.5-15 重量%，特别优选为 1.0-10 重量%。

在本发明的范围内，另外还有利的是生产化妆用的和皮肤学的制剂，其主要作用不是防晒，但含有防紫外线物质。例如，UV-A 或 UV-B 过滤物质通常掺入日霜或化妆用化妆品中。UV-保护物质，如抗氧化剂以及如果希望的话防腐剂也可有效地防止制剂本身变质。另外有利的是，化妆用的和皮肤学的制剂是以防晒剂的形式。

因此，在本发明的范围内，所述制剂优选包含至少一种另外的 UV-A, UV-B 和/或宽带过滤物质。尽管并不是必需的，但配制品也可以任选

地包含一种或更多种有机和/或无机颜料(其为 UV 过滤物质), 所述颜料可以存在于水相和/或油相中。

有利的是, 根据本发明的制剂还可以是以所谓的无油的化妆用的或皮肤学的乳状液的形式, 其包含水相和作为另外一相的至少一种 UV 过滤物质(其在室温下为液体), 特别是, 其可以有利地不含另外的油组分。

在本发明的范围内, 在室温下为液体的、特别有利的 UV 过滤物质是: 水杨酸高薄荷酯(INCI: 水杨酸三甲环己酯(homosalate)), 2-乙基己基 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(INCI: octocrylene), 2-羟基苯甲酸 2-乙基己基酯(水杨酸 2-乙基己基酯, 水杨酸辛基酯, INCI: 水杨酸乙基己基酯)和肉桂酸的酯, 优选肉桂酸 4-甲氧基酯(2-乙基己基)酯(2-乙基己基 4-甲氧基肉桂酸酯, INCI: 乙基己基甲氧基肉桂酸酯)和 4-甲氧基肉桂酸异戊基酯(异戊基-4-甲氧基肉桂酸酯, INCI: 异戊基对-甲氧基肉桂酸酯), 3-(4-(2,2-二乙氧基羰乙烯基)-苯氧基)丙烯基)-甲氧基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷共聚物, 其例如可以商品名 Parsol®SLX 得自 Hoffmann La Roche。

优选的无机颜料是微溶于水或不溶于水的金属氧化物和/或其它金属化合物, 特别是钛的氧化物(二氧化钛), 锌的氧化物(ZnO), 铁的氧化物(例如三氧化二铁), 锆的氧化物(二氧化锆), 硅的氧化物(二氧化硅), 锰的氧化物(例如 MnO), 铝的氧化物(三氧化二铝), 铈的氧化物(例如三氧化二铈), 相应金属的混合氧化物以及所述氧化物的掺合物, 以及钡的硫酸盐(硫酸钡)。

在本发明的范围内, 所述颜料还可有利地以市售油状或含水预分散体的形式使用。分散助剂和/或增溶剂可有利地添加至所述的预分散体中。

根据本发明, 颜料可有利地经受表面-处理(“涂布”), 由此例如形成或保持亲水性、两性或疏水性。通过本身已知的方法, 该表面处理能够提供具有亲水性的和/或疏水的无机和/或有机的薄层的颜料。在本发明的范围内, 各种表面涂层还可以包含水。

在本发明的范围内，无机表面涂层可由氧化铝(三氧化二铝)，氢氧化铝，或水合氧化铝(也称为：氧化铝，CAS No.: 1333-84-2)，六偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_6$)，偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_n$)，二氧化硅(也称为：硅石，CAS No.:7631-86-9)或氧化铁(三氧化二铁)。无机表面涂层可以单独存在，以混合物形式存在和/或与有机涂布材料结合。

在本发明的范围内，有机表面涂层可由植物或动物硬脂酸铝，植物或动物硬脂酸，月桂酸，二甲基硅氧烷(也称为：二甲基硅氧烷)，甲基聚硅氧烷(甲基硅氧烷)，二甲基硅油(simethicone)(平均链长为 200-350 个二甲基硅氧烷单元的二甲基硅氧烷和硅胶的混合物)或藻酸。这些有机表面涂层可以单独存在，以混合物形式存在和/或与无机涂布材料结合。根据本发明合适的氧化锌颗粒和氧化锌颗粒的预分散体可以如下商品名得自下列公司：

商品名	涂层	制造商
Z-Cote HP 1	2 %二甲基硅氧烷	BASF
Z-Cote	/	BASF
ZnO NDM	5 %二甲基硅氧烷	H & R
MZ-303S	3 %甲基硅氧烷	Tayca Corporation
MZ-505S	5 %甲基硅氧烷	Tayca Corporation

合适的二氧化钛颗粒和二氧化钛颗粒的预分散体可以如下商品名得自下列公司：

商品名	涂层	制造商
MT-100TV	氢氧化铝/硬脂酸	Tayca Corporation
MT-100Z	氢氧化铝/硬脂酸	Tayca Corporation
Eusolex T-2000	氧化铝/二甲基硅油	Merck KgaA
Titandioxid T805 (Uvinul TiO ₂)	辛基三甲氧基硅烷	Degussa
Tioveil AQ 10PG	氧化铝/二氧化硅	Solaveil/Uniquema
Eurolex T-aqua	水/氧化铝/偏磷酸钠	Merck

另外有利的颜料是胶乳粒子。根据本发明有利的胶乳粒子是描述于如下出版物中的那些：US 5,663,213 或 EP 0761201。特别有利的胶乳粒子是由水和苯乙烯/丙烯酸酯共聚物形成的那些，并且例如可以商品名“**Alliance SunSphere**”得自 Rohm & Haas。

在本发明的范围内，有利的 UV-A 过滤物质是二苯甲酰基甲烷衍生物，特别是 4-(叔-丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(CAS No. 70356-09-1),其由 Givaudan 以商品名 Parsol TM 1789 和由 Merck 以商品名 Eusolex TM 9020 出售。

在本发明的范围内，有利的另外的 UV 过滤物质是磺化的，水溶性 UV 过滤物质，例如：

-亚苯基-1,4-二-(2-苯并咪唑基)-3,3'-5,5'-四磺酸及其盐，特别是相应的钠盐、钾盐或三乙醇铵盐，特别是，亚苯基-1,4-二-(2-苯并咪唑基)-3,3'-5,5'-四磺酸二-钠盐(其 INCI 命名：苯基二苯并咪唑四磺酸二钠，CAS No.: 180898-37-7)，例如其可以商品名 Neo Heliopan AP 得自 Haarmann & Reimer;

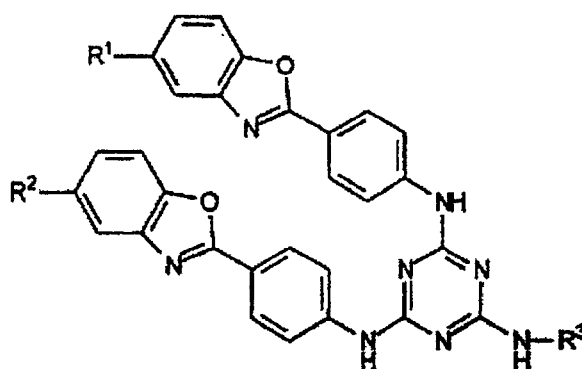
-2-苯基苯并咪唑-5-磺酸盐，如钠盐、钾盐或三乙醇铵盐，以及磺酸本身(INCI 命名：苯基苯并咪唑磺酸，CAS No.27503-81-7)，例如其可以商品名 Eusolex 232 得自 Merck 或以商品名 Neo Heliopan Hydro 得自

Haarmann & Reimer;

-1,4-二(2-氧代-10-磺基-3-冰片烯甲基(bornylidenemethyl))-苯(也称为: 3,3'-(1,4-苯二甲基)-二-(7,7-二甲基-2-氧代-二环-[2.2.1]庚-1-基甲磺酸)及其盐(尤其是相应的 10-硫酸根合化合物,特别是相应的钠盐、钾盐或三乙醇铵盐),其也称为苯-1,4-二(2-氧代-3-冰片烯甲基-10-磺酸)。苯-1,4-二(2-氧代-3-冰片烯甲基-10-磺酸)的 INCI 名称为对苯二亚甲基二茨酮磺酸(terephthalidene dicampher sulfonic acid)(CAS No.: 90457 82-2),并且例如可以商品名 Mexoryl SX 得自 Chimex;

-3-亚苄基茨酮的磺酸衍生物,例如,4-(2-氧代-3-冰片烯甲基)苯磺酸,2-甲基-5-(2-氧代-3-冰片烯甲基)磺酸及其盐。

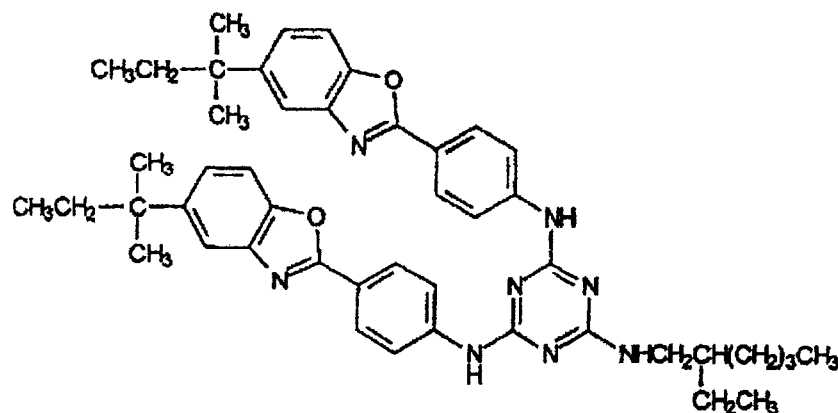
在本发明的范围内,有利的 UV 过滤物质还有苯并噁唑衍生物,其由如下结构式表示:



式中, R¹, R² 和 R³ 彼此独立地选自 1-10 个碳原子的、支链或无支链的、饱和或不饱和的烷基基团。根据本发明,特别有利的是使基团 R¹ 和 R² 相同,特别是选自 3-5 个碳原子的支链烷基基团。在本发明的范围内,另外还特别有利的是, R³ 表示具有 8 个碳原子的支链或无支链的烷基基团,特别是 2-乙基己基。

根据本发明特别优选的苯并噁唑衍生物是 CAS No.288254-16-0 的 2,4-

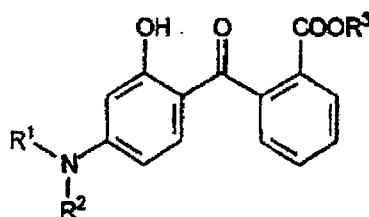
二-[5-1(二甲丙基)苯并噁唑-2-基-(4-苯基)-亚氨基]-6-(2-乙基己基)-亚氨基-1,3,5-三嗪,其可以如下结构式表示:



并且可以商品名 Uvasorb TM K2A 得自 3V Sigma。

有利的是, 苯并噁唑衍生物以溶解的形式存在于根据本发明的化妆用的制剂中。然而, 对于苯并噁唑衍生物另外还有利的是以颜料形式存在, 也就是说以不溶解的形式-例如以 10-300 纳米的颗粒形式。

此外, 在本发明的范围内, 有利的 UV 过滤物质是所谓的羟基二苯酮。羟基二苯甲酮以如下结构式表示:



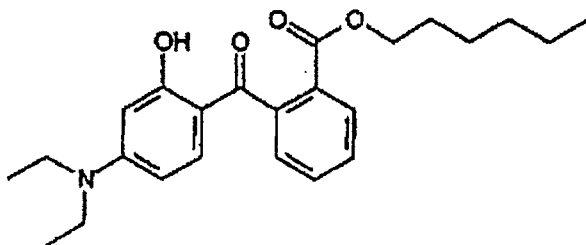
其中

$-R^1$ 和 R^2 彼此独立地表示氢, C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{10} 环烷基或 C_3-C_{10} 环烯基, 其中取代基 R_1 和 R_2 与连接至其上的氮原子一起可以形成 5-元或 6-元环,

$-R_3$ 表示 C_1-C_{20} 烷基。

在本发明的范围内, 特别有利的羟基二苯甲酮是 2-(4'二乙基氨基-2'-

羟苄酰基)-苯甲酸己基酯(也称为:氨基二苯甲酮),其以如下结构式表示:



并且以 Uvinul A Plus 得自 BASF。

在本发明的范围内,有利的 UV 过滤物质也是所谓的宽带过滤物质(broad-band filters),也就是说吸收 UV-A 和 UV-B 辐射的过滤物质。

有利的宽带过滤物质或 UV-B 过滤物质例如是三嗪衍生物,例如:

-2,4-二-[4-(2-乙基-己氧基)-2-羟基]-苯基-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪(INCI: 二-乙基己氧基苯酚甲氧苯基三嗪),其可以商品名 Tinosorb TM S 得自 CIBA-Chemikalien GmbH;

-二辛基丁基酰氨基三嗪酮(INCI: 二乙基己基丁酰氨基三嗪酮),其可以商品名 UVASORB HEB 得自 Sigma 3 V;

-4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三氨基)-三苯甲酸三(2-乙基己基酯),也称为: 2,4,6-三-[苯胺基-对-碳-2'-乙基-1'-己氧基]-1,3,5-三嗪(INCI: 乙基己基三嗪酮),其以商品名 UVINUL TM T 150 由 BASF Aktiengesellschaft 出售;

-2-[4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚(CAS No.: 2725-22-6)。

在本发明的范围内,有利的宽带过滤物质还可以是: 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)(INCI: 亚甲基二-苯并三唑基四甲基丁基苯酚),例如,其可以商品名 Tinosorb TM M 得自 CIBA-Chemikalien GmbH。

在本发明的范围内，有利的宽带过滤物质也可以是：2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-[2-甲基-3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基-甲硅烷基)氧]二硅氧烷基]丙基]-苯酚(CAS No.: 155633-54-8)，其 INCI 名称为：drometrizole trisiloxane。

另外的 UV 过滤物质可以是油溶的或水溶的。有利的油溶过滤物质例如是：

-3-亚苄基苄酮衍生物，优选为 3-(4-甲基亚苄基)苄酮，3-亚苄基苄酮；

-4-氨基苯甲酸衍生物，优选 4-(二甲基氨基)-苯甲酸(2-乙基己基)酯，4-(二甲基氨基)苯甲酸戊酯；

-2,4,6-三苯胺基-(对-碳-2'-乙基-1'-己氧基)-1,3,5-三嗪；

-亚苄基丙二酸的酯，优选 4-甲氧基亚苄基丙二酸二(2-乙基己基)酯；

-肉桂酸的酯，优选 4-甲氧基肉桂酸(2-乙基己基)酯，4-甲氧基肉桂酸异戊基酯；

-二苯甲酮的衍生物，优选 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮，2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮，2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮，和

-结合至聚合物上的 UV 过滤物质。

有利的水溶性过滤物质例如是：3-亚苄基苄酮的磺酸衍生物，例如，4-(2-氧代-3-冰片烯甲基)苯磺酸，2-甲基-5-(2-氧代-3-冰片烯甲基)磺酸及其盐。

根据本发明可有利地使用的另外的光保护过滤物质是：乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(octocrylene)，其可以商品名 Uvinul®N 539 T 得自 BASF。

具有高或很高 UV-A 保护作用、在本发明范围内的特别有利的制剂，除根据本发明的所述过滤物质以外，还可包含 UV-A 和/或宽带过滤物质，特别是二苯甲酰基甲烷衍生物[例如 4-(叔-丁基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷]

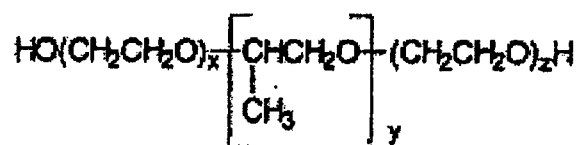
和/或 2,4-二-[4-(2-乙基-己氧基)-2-羟基]-苯基-6-(4-甲氧苯基)-1,3,5-三嗪和/或亚苯基-1,4-二-(2-苯并咪唑基)-3,3'-5,5'-四磺酸二-钠盐, 在所有情况下, 其可单独使用或彼此以任何希望的混合物形式使用。

当然, 在本发明的范围内, 所提及的 UV 过滤物质的列表并不是限定性的。

根据本发明的制剂优选包含在 UV-A 和/或 UV-B 范围内吸收 UV 辐射的物质, 在所有情况下, 以制剂总重量计, 其含量例如为 0.1-30 重量%, 优选为 0.5-20 重量%, 尤其是 1.0-15.0 重量%, 以便提供在整个紫外线范围内保护头发或皮肤的化妆用的制剂。

另外还有利的是, 在本发明的范围内的制剂还包含增加产品湿稳定性的物质。

这种有利物质的例子是水溶性或水分散性的聚氧化乙烯-聚氧化丙烯嵌段共聚物(CTFA 名称: polaxamers, CAS No.9003-11-6), 其结构如下所示:



式中 x, y 和 z 表示 2-130, 尤其是 15-100 的整数, x 和 z 相同但独立于 y 进行选择。

其中, 特别有利的是可以使用 polaxamer 188 [其中 x=75, y=30 且 z=75], 其可以商品名 Lutrol F 68 (alt: Pluronic F 68)得自 BASF, polyxamer 185 [其中 x=19, y=30 且 z=19] (Lubrajel WA, 得自 ISP), polyxamer 235 [其中 x=27, y=39 且 z=27] (Pluronic F 85, 得自 BASF)和/或 polyxamer 238 [其中 x=97, y=39 且 z=97] (Pluronic F 88, 得自 BASF)。

有助于增加湿稳定性且掺入本发明制剂油相中的另外有利的物质特别是蜡组分，如含有三硬脂精的硬脂酸乙酰化乙二醇酯(例如得自 ISP 的 Unitwix，INCI：硬脂酸乙酰化乙二醇酯和三硬脂精)，C18-36 脂肪酸三酸甘油酯(例如，Syncrowax HGLC，得自 Crode GmbH，INCI：C₁₈₋₃₆ 酸三酸甘油酯)，以及还有以商品名“Perfroma V825”(合成蜡)得自 New Phase Technologies 的物质，以及 PEG-45 十二烷基二醇共聚物(INCI：PEG-45 十二烷基二醇共聚物)，PEG-22 十二烷基二醇共聚物(INCI：PEG-22 十二烷基二醇共聚物)，甲氧基 PEG-22 十二烷基二醇共聚物(INCI：甲氧基 PEG-22 十二烷基二醇共聚物)，其可得自 AKZO Nobel。

在本发明的范围内，特别有利的是将本发明所使用的聚合物与一种或更多种所提及的物质结合使用，以便进一步改善制剂的湿稳定性。

下面的实施例意在阐明本发明而不是对本发明进行限定。实施例中的数值为基于所述制剂总重量的重量百分数。

根据本发明的防晒配制品可包含根据 DE 10153077 颗粒状的热解制备的二氧化硅作为填料。

在防晒配制品中，根据本发明的、表面-改性的热解制备的二氧化钛混合氧化物显示出改善的透明度，在 380nm 增加的透射和相应减少的涂白，以及减少的增稠作用。有可能制备增加填充率的分散体。

实施例

1. 表面改性

作为原料，可使用根据 WO 2004/056927 制备的、热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物。

原料的物理-化学数据列于表 1 中。

表 1

氧 化 物	根据 BET 的比表面积 [m ² /g]	SiO ₂ 含量[%]	TiO ₂ 含量[%]	夯实密度[g/l]	PH 值
1	67	7.0	93.0	56	3.8
2	57	2.1	97.9	65	4.2
3	62	3.8	96.2	66	4.0
4	105	7.2	92.8	46	3.7
5	63	8.2	91.8	51	3.6
6	59	12.7	87.3	58	3.8

四乙氧基硅烷(TEOS)用作表面改性剂。将热解制备的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物置于混合器中，用水进行喷雾，然后用表面改性剂 TEOS 进行喷雾。

然后使混合物回火。细节列于表 2 中。

表 2

名称	氧化物*	M**	份数 SM**/100 份氧化物	份数 H ₂ O***/100 份氧化物	回火温 度[°C]	回火时 间[h]	研磨
实施例 1	1	TEOS	20	5	130	3	no
实施例 2	2	TEOS	27.5	5	130	3	no
实施例 3	2	TEOS	50	5	130	3	no
实施例 4	3	TEOS	21.6	5	130	3	no
实施例 5	3	TEOS	39	5	130	3	no
实施例 6	1	TEOS	8	5	130	3	no
实施例 7	1	TEOS	25.5	5	130	3	no
实施例 8	4	TEOS	50	5	130	3	no
实施例 9	4	TEOS	56	5	130	3	no
实施例 10	4	TEOS	34	5	130	3	no
实施例 11	4	TEOS	17	5	130	3	no
实施例 12	5	TEOS	56	5	130	3	no
实施例 13	5	TEOS	34	5	130	3	no
实施例 14	5	TEOS	17	5	130	3	no
实施例 15	6	TEOS	56	5	130	3	no
实施例 16	6	TEOS	34	5	130	3	no
实施例 17	6	TEOS	17	5	130	3	no

: 参见表中 7 之下的数字 (: 1=PS 8; 2=PS 2; 3=PS 4; 4=VP 3946; 5=VP 3950; 6=VP 3962)

** : SM=表面改性剂, TEOS=四乙氧基硅烷

***: 0.5%氨水溶液替代 H₂O

表面-改性的二氧化硅-二氧化钛的混合氧化物的物理-化学数据列于表 3 中。

表 3

名称	根据 BET 的比 表面积 [m ² /g]	夯实密度[g/l]	干燥损失[%]	燃烧损失 [%]	C 含量[%]	pH 值	SiO ₂ 含量 (总)[%]	SiO ₂ 含量 (SM*)[%]
实施例 1	77	97	0.6	2.0	-	4.0	11.4	4.4
实施例 2	67	112	1.6	1.5	0.4	3.8	8.1	6.0
实施例 3	74	137	2.3	1.8	0.3	3.9	10.4	8.3
实施例 4	74	111	1.0	1.6	0.4	3.7	8.6	4.8
实施例 5	84	123	2.8	1.6	0.4	3.9	11.8	8.0
实施例 6	67	73	1.7	1.2	0.2	3.7	8.7	1.7
实施例 7	84	94	2.4	1.8	0.4	3.8	12.2	5.2
实施例 8	120	100	0.8	4.3	2.4	3.3	15.6	8.4
实施例 9	114	109	1.1	3.9	2.1	3.3	16.5	9.3
实施例 10	118	86	1.8	2.9	1.2	3.8	14.9	7.7
实施例 11	110	71	0.5	2.2	0.75	3.8	11.4	4.2
实施例 12	75	132	0.8	3	1.6	4.3	14.6	6.4
实施例 13	77	102	1.1	2.5	1.5	4.1	14.6	6.4

实施例 14	73	83	0.2	1.9	0.75	4.2	12.2	4.0
实施例 15	64	142	0.4	3.2	1.5	4.5	20.7	8.0
实施例 16	72	100	0.8	4.3	2.4	3.3	19.1	6.4
实施例 17	72	89	1.2	2.0	0.9	4.7	17.2	4.5

SM*=表面改性

2. 防晒配制品

试验方法

对根据实施例 8、11、12 和 15 的材料进行分散，并且利用如下方法测试其透明度和粘度。

分散体的制备

将 278.25 克 TEGOSOFT®TN 置于 500 ml PE 烧杯中，并在溶解机 (Pendraulik type LM 34 No. 29490，圆盘直径 6 厘米)的帮助下，以 470 rpm 对待测试的 21.75 g 二氧化钛粉末进行搅拌，然后在 3000 rpm 分散 5 分钟。

然后，利用 Ultra-Turrax 搅拌器(Polytron PT 3100，分散工具 PT-DA 3020/2EC)以 15,000 rpm 对分散体分散 2 分钟。

最后，以 15,000 rpm，利用 Ultra-Turrax 搅拌器，在水冷容器中对分散体进行另外 5 分钟的分散，此次分散使用 PT-DA 3030-6060/3EC 分散工具。

透明度($T \Delta L^*$)

利用 Data Color SF 600Plus 分光光度计测定 7.25 重量%分散体的透明度。利用 Erichsen Testing Equipment K Control Coater application device, application speed 2，借助 12 微米的螺旋刀片将分散体施加至漆黑的纸板上。

每次应用测量 3 个测量点。计算 3 个测量值的平均值。为了保护装置，利用定距环进行测量。利用 CIE-L*a*b*体系，light type D65/10° 进行计算。利用黑色标准 BHB SF 600，空心块体和白度标准 no. 3138 对装置进行校正。 ΔL^* 值相当于分散体的发光度或透明度。该值由平均值计算得到，平均值通过减去黑色纸板的值而得到。漆黑色纸板的 L 值为约 $L^*=8$ 。 ΔL^* 值越低，分散体的透明度越高。

紫外-可见光谱(TM 320 和 380 nm)

利用具有光度计范围的 Specord 200 UV-Vis 分光光度计(Analytik Jena AG), 在可拆卸的、10 微米的石英玻璃透明小容器中测量 3 重量%分散体的紫外-可见光谱。

为此, 用 Tego-soft TN 对上述油状分散体进行稀释。在用溶解器(Pendraulik type LM 34 No. 29490, 圆盘直径 5 厘米; 1000-4000 rpm)进行搅拌的同时, 将 AEROSIL® 200 分批添加, 以便制备凝胶状组合物并使该氧化物稳定。

在最后添加 AEROSIL 之后, 连续分散至少 2 分钟, 以便保证 AEROSIL 的均匀分布。结果获得了在 290-500 nm 范围内的透明度(%)。

粘度(V)

利用 Brookfield 流变仪 RVDV-III+cP 测量粘度。利用 RV 锭子装置, 以 10 rpm 在 PE 混合烧杯中进行测量。一分钟后, 以 mPas 读出粘度值。

结果

显示表面-和结构-改性的、热解制备的二氧化钛和钛-铁混合氧化物的特性, 实施例8, 11, 12和15。

名称	透明度 (T ΔL*)	透射率320 nm (%)	透射率380 nm (%)	粘度(mPas)
对比例AEROXIDE TiO ₂ T805	15	2	9	628
实施例 8	3	10	43	61
实施例 11	2	6	37	222
实施例 12	8	9	24	36
实施例 15	9	12	27	32

实施例 8, 11, 12 和 15 的产品优于对比例 AEROXIDE TiO₂ T 805 的优点在于:

- 改善的透明度,
- 在380nm处增加的透射率, 以及相应减少的涂白,
- 减少的增稠作用。这使得制剂能够成为高度填充的分散体。

防晒配制品 1

A.	%	组成	
	3.00	肉豆蔻酸异丙酯	肉豆蔻酸异丙酯
	8.00	霍霍巴油	希蒙得木(西蒙德木)种子油
	4.00	Uvinul® MC 80	甲氧基肉桂酸辛基酯
	1.00	Abil® 350	二甲基硅氧烷
	6.00	Cremophor® WO 7	PEG-7 氢化蓖麻油
	2.00	Ganex® V 216	PVP/己烯共聚物
	2.00	Elfacos® ST 9	PEG-45/十二烷二醇共聚物
	2.00	Uvinul® MBC 95	4-甲基亚苄基苄酮
B	3.00	细碎二氧化钛	二氧化钛(和)原硅酸四乙基酯
	5.00	Z-Cote® HP 1	氧化锌(和)二甲基硅氧烷
C	1.00	硫酸镁-7-水合物	硫酸镁
	5.00	甘油 87 %	甘油
	0.20	Edeta® BD	Disodium EDTA
	0.30	Germoll® 115	咪唑啉基脲
	57.00	Water dem.	水
	q.s.	香料	
	0.50	Euxyl® K3000	苯氧乙醇, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸丁酯, 对羟基苯甲酸乙酯, 对羟基苯甲酸丙酯, 对羟基苯甲酸异丁基

将 A 相加热至 80℃ 并添加 B 相。然后对混合物均化 3 分钟。

将 C 相加热至 80℃ 并搅拌加入至 A 相和 B 相的混合物中。由此进行均匀化。

防晒配制品 2

A.	%	组成	
	6.00	Cremophor® WO 7	PEG-7 氢化蓖麻油
	2.00	Elfacos® ST 9	PEG-45/十二烷二醇共聚物
	3.00	肉豆蔻酸异丙酯	肉豆蔻酸异丙酯
	8.00	霍霍巴油	西蒙德木(BuxusChinensis)油
	4.00	Uvinul® MC 80	甲氧基肉豆蔻酸辛基酯
	2.00	Uvinul® MBC 95	4-甲基亚苄基苄酮
	3.00	细碎二氧化钛	二氧化钛(和)原硅酸四乙基酯
	1.00	Abil® 350	二甲基硅氧烷
	5.00	Z-Cote® HP 1	氧化锌, 二甲基硅氧烷
B.	0.20	Edeta® BD	Disodium EDTA
	5.00	甘油 87 %	甘油
	q.s.	防腐剂	
	60.80	Water dem.	Aqua dem.
C.	q.s.	香料	

将 A 相和 B 相分别加热至 85℃。将 B 相搅拌加入 A 相中, 并使该混合物均匀化。

将混合物冷却至 40℃, 添加 C 相, 然后再使该混合物均匀化。

结果

	配制品 1	配制品 2
	透明度	透明度
对比例 AEROXIDE TiO ₂ T805	不令人满足	不令人满足
实施例 8	很好	很好
实施例 11	很好	很好
实施例 12	好	好
实施例 15	好	好