

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7120629号  
(P7120629)

(45)発行日 令和4年8月17日(2022.8.17)

(24)登録日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(51)国際特許分類		F I	
A 6 1 K	8/29 (2006.01)	A 6 1 K	8/29
A 6 1 Q	17/04 (2006.01)	A 6 1 Q	17/04
A 6 1 Q	5/00 (2006.01)	A 6 1 Q	5/00
C 0 9 D	5/32 (2006.01)	C 0 9 D	5/32
C 0 9 D	7/48 (2018.01)	C 0 9 D	7/48

請求項の数 15 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-556820(P2018-556820)	(73)特許権者	517321159 ランダ ラブス(2012)リミテッド イスラエル国, 7612301 レホボ ト, ピーオーボックス 2418
(86)(22)出願日	平成29年5月4日(2017.5.4)	(74)代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(65)公表番号	特表2019-521956(P2019-521956 A)	(74)代理人	100121511 弁理士 小田 直
(43)公表日	令和1年8月8日(2019.8.8)	(74)代理人	100202751 弁理士 岩堀 明代
(86)国際出願番号	PCT/IB2017/052591	(74)代理人	100191086 弁理士 高橋 香元
(87)国際公開番号	WO2017/191585	(72)発明者	ランダ, ベンジオン イスラエル国, 7405135 ネス ジ オナ, 35 イタマル ベン-アピスト 最終頁に続く
(87)国際公開日	平成29年11月9日(2017.11.9)		
審査請求日	令和2年4月28日(2020.4.28)		
(31)優先権主張番号	1607831.3		
(32)優先日	平成28年5月5日(2016.5.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		

(54)【発明の名称】 UV保護組成物およびその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式  $Zn_2Ti(1-x)Fe_xO_4$  (式中xは0.005~0.1である)をそれぞれ独立して有する1つまたは複数のチタン酸亜鉛結晶を含み、前記チタン酸亜鉛結晶が、1つまたは複数の前記結晶からなるナノ粒子の形態であり、前記ナノ粒子の総数の少なくとも50%が、最大約200nmの少なくとも1つの寸法を有する、UV保護組成物。

【請求項2】

xが0.025~0.05である、請求項1に記載のUV保護組成物。

【請求項3】

前記ナノ粒子の総数の少なくとも90%が、最大約200nmの少なくとも1つの寸法を有する、請求項1または2に記載のUV保護組成物。

10

【請求項4】

前記1つまたは複数のチタン酸亜鉛結晶が、組成物の約0.001%~約40%(w/w)の範囲の濃度である、請求項1~3のいずれか一項に記載のUV保護組成物。

【請求項5】

前記1つまたは複数のチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子が、分散剤により油性担体中の熱可塑性ポリマーを含むポリマーマトリックス中に分散された、請求項1~4のいずれか一項に記載のUV保護組成物。

【請求項6】

前記ポリマーマトリックスは、ポリマーマトリックスフレークの形態であり、前記ポリ

20

マーマトリックスフレークの各フレークは、フレークの長さ ( L f )、フレークの幅 ( W f ) およびフレークの厚さ ( T f ) を有し、前記ポリマーマトリックスフレークは、 $R f = ( L f \cdot W f ) / ( T f )^2$  によって定義される無次元フレークアスペクト比 ( R f ) を有し、ここで、少なくとも 10 個のポリマーマトリックスフレークの代表的な群に関して、平均 R f は少なくとも 5 であり、かつ前記代表的な群中のナノ粒子は、最大 100 nm の平均粒径 ( D 5 0 ) を有する、請求項 5 に記載の UV 保護組成物。

【請求項 7】

前記ポリマーマトリックス中に前記チタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を分散させるために適した分散剤は、最大 9 の親水性 - 親油性バランス ( H L B ) 値を有する、請求項 5 または 6 に記載の UV 保護組成物。

10

【請求項 8】

前記ポリマーマトリックス中の熱可塑性ポリマーは、エチレン - アクリル ( E A A ) ポリマー、エチレン - メタクリル ( E M M A ) ポリマー、エチルビニルアセテート ( E V A ) ポリマー、およびそれらの組み合わせのうち少なくとも 1 つを含む、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

【請求項 9】

以下：( a ) ヒトまたは非ヒト動物の皮膚に適用するためのスキンケア組成物；( b ) ヒトまたは非ヒト動物の毛髪に適用するためのヘアケア組成物；または ( c ) 無生物表面への適用のためのコーティング組成物、のうちの 1 つまたは複数として処方される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

20

【請求項 10】

T i : F e モル比が 19 : 1 である、請求項 1 または 2 に記載の UV 保護組成物。

【請求項 11】

前記組成物の吸収スペクトルが少なくとも 370 nm の臨界波長を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

【請求項 12】

280 nm ~ 400 nm の範囲の波長の関数として、チタン酸亜鉛結晶の UV 吸収によって形成された曲線下面積 ( A U C ) ( A U C 280 ~ 400 ) が、同じ濃度で 280 nm ~ 700 nm の範囲にて同じチタン酸亜鉛結晶によって形成された A U C ( A U C 280 ~ 700 ) の少なくとも 75 % である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

30

【請求項 13】

紫外線の影響から対象または無生物対象を保護するために使用される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

【請求項 14】

紫外線の影響から対象の皮膚または毛髪を保護するために使用される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の UV 保護組成物。

【請求項 15】

紫外線に対する保護が、紫外線 A 照射および紫外線 B 照射に対する保護を含む、請求項 13 または 14 に記載の UV 保護組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、紫外線からの保護の分野に関し、より詳しくは、ドープされたまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶を含む UV 保護組成物、その製造方法、およびその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線 ( UV ) 照射が遍在している。唯一の光源ではないが、太陽が最も一般的な UV 照射源である。UV 照射は人、動物、および物体に損傷を与える可能性があるために、U

50

V 照射からの保護を提供する組成物は有用である。

【 0 0 0 3 】

生物学的状況において、UV 保護組成物、すなわち紫外線の透過を低減または遮断する組成物は、日焼けから保護するために一般的に使用される。日焼けとは、典型的には太陽からのUV 照射に対する過度の露出に起因する照射線熱傷であるが、日焼けランプ、溶接アーク、および紫外線殺菌照射などの人工光源からも生じる。

【 0 0 0 4 】

ヒトや他の動物の日焼けの一般的な症状には、皮膚の赤み、全身の疲労、および軽度のめまいが含まれる。極端な場合には、過剰なUV 照射は生命を脅かす可能性がある。過剰なUV 照射は、非悪性皮膚腫瘍の主要な原因であると考えられており、特定の種類の皮膚癌のリスクを増加させる。

10

【 0 0 0 5 】

UV 保護剤を含む日焼け止め組成物は、日焼けを防ぐために一般的に使用され、扁平上皮細胞癌およびメラノーマを予防すると考えられている。そのうえ、しわの発生およびさらなる加齢に関連する皮膚の状態を遅らせることが報告されている。

【 0 0 0 6 】

具体的には、日焼け止め組成物は局所組成物であり、太陽光に暴露された皮膚の領域で太陽の紫外線の少なくとも一部を吸収および/または反射し、それにより皮膚への紫外線の影響を低減するUV 防御剤を含む。その作用様式に応じて、それらは通常、化学的または物理的な日焼け止め剤として分類される。

20

【 0 0 0 7 】

化学的日焼け止め組成物は、UV 照射を吸収して皮膚に達するUV 照射の量を減少させる有機化合物を含む。可視光線に対して透明であるため皮膚に適用されたときに目に見えず、化学的日焼け止め組成物は普及している。しかし、化学的日焼け止め組成物に使用されるいくつかの有機化合物は、皮膚の損傷、刺激および皮膚の老化を引き起こし得るフリーラジカルを生成することが見出されている。さらに、有機材料は皮膚に吸収され、長期的に有害な健康影響をもたらす可能性がある。化学的日焼け止め組成物は、光安定剤の添加を必要とすることがある。

【 0 0 0 8 】

物理的日焼け止め組成物は紫外線を反射および吸収する。公知の物理的日焼け止め組成物は、無機材料、主として酸化チタンおよび/または酸化亜鉛の粒子を含む。UVA およびUVB の全範囲にわたって紫外線の吸収および/または反射を得るために、比較的大きな粒子が使用される。大きな粒径のために、そのような日焼け止め組成物は粘性で不透明であり、皮膚上に白っぽさを残す傾向がある。

30

【 0 0 0 9 】

多くの日焼け止め組成物は、日焼けを引き起こす280 ~ 315 nm 範囲(UVB 照射線)に対して保護するが、主に日焼けを引き起こさないがメラノーマおよび光線皮膚炎の割合を増加させる315 ~ 400 nm の範囲(UVA 照射線)のUV 線に対しては防御しない。

【 0 0 1 0 】

一般に、日焼け止め組成物は、皮膚に塗布されたときに視覚に対して透明であることが好ましい。物理的日焼け止め組成物が透明であるためには、無機材料の粒子は、UV 光を吸収および/または散乱するが、皮膚に塗布されたときに視覚に対して実質的に透明であるナノ粒子の形態であるべきである。しかしながら、ナノ粒子の使用は、無機材料によって吸収される波長の範囲を減少させる。したがって、いくつかの既知の日焼け止め組成物は、異なるUV 吸収材料または散乱材料の組み合わせ(一般にUV 防御剤と呼ばれ、それぞれが限定された範囲のUV スペクトルにわたって照射線を遮断する)を使用することで、UVA およびUVB 照射線の両方を遮断する。

40

【 0 0 1 1 】

同様に、UV 保護組成物は、UV 照射線によって悪影響を受ける可能性のある不活性材

50

料または物体に有益であり得る。例えば、UV照射は、材料（天然および合成ポリマーなど）の寿命を低減し、物体の色、特に建物または乗り物のような長時間の日光に曝される物品の色を変化させる。

【0012】

様々なコーティングが、UV照射の透過を遮断または減少させることによって、紫外線による損傷を防ぐことが知られている。そのようなコーティングを使用し、生きている動物に対するUV照射線の有害な影響を減少させることができる。例えば、光学レンズ上に上記コーティングを使用することでUV照射の透過を減少させ、白内障などのUV誘発性光学障害の発生率を低下させる可能性がある。適切なUV防御剤を組み込んだ、またはコーティングした窓の製作に適した材料は、そのような窓によって遮蔽された対象、植物、表面または物体へのUV照射の透過を減少させることができる。

10

【0013】

本出願人は、とりわけ、PCT公開番号第WO2016/151537およびWO2017/013633で無機ナノ粒子を含む日焼け止め組成物を開示している。

【0014】

有効なUV保護組成物を有すること、特に広いスペクトル保護を提供すること、および生きている対象に使用するのに安全であることが望ましい。

【発明の概要】

【0015】

本開示は、その少なくともいくつかの実施形態では、表面に適用されたときにUV照射線からの保護を提供する紫外線保護組成物（例えば、日焼け止め組成物）を提供し、いくつかの実施形態では広域スペクトル保護作用を有し、任意に鉄原子によってドーブされたチタン酸亜鉛（ $Zn_2TiO_4$ ）結晶を含む紫外線吸収剤としての組成物を提供する。

20

【0016】

いくつかの実施形態の一態様によれば、紫外線吸収剤としての化学式 $Zn_2Ti(1-x)Fe_xO_4$ をそれぞれ独立して有する1つまたは複数のチタン酸亜鉛結晶を含む、UV保護組成物が提供される。式中、 $x$ は0~0.1である。

【0017】

本明細書で用いられる $Zn_2Ti(1-x)Fe_xO_4$ は、化学式の数学的表現を意味し、 $Ti$ 原子（ $1-x$ ）は、任意に $Fe$ 原子（ $x$ ）で置換されている。

30

【0018】

ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、それらの出発化合物を個々に特徴付けるものと異なる特性を有する複合材料である。同一のまたは異なる一般化学式の1つまたは複数の結晶は、以下に記載するように粒子またはナノ粒子を形成することができる。

【0019】

チタン酸亜鉛結晶は、異なる割合の酸化亜鉛（ $ZnO$ ；亜鉛（II）とも呼ばれる）および二酸化チタン（ $TiO_2$ ；チタン酸または酸化チタンと呼ばれることが多い）を使用して、このような複合材料を製造する当業者には容易に知られている様々な方法によって合成可能である。

40

【0020】

鉄原子（例えば酸化鉄（III）または酸化第二鉄（ $Fe_2O_3$ ）から入手可能）が複合材料の原子、典型的にはチタンを任意に置換する場合、いわゆる「ドーブされた」結晶が形成される。このような場合、式 $Zn_2Ti(1-x)Fe_xO_4$ 中の $x$ は0より大きな数字である。いくつかの実施形態では、結晶はドーブされていない。このような場合、 $x$ は0である。

【0021】

いくつかの実施形態では、 $x$ は0.005~0.1の間であり、任意に0.025~0.05、例えば0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、または0.05などの値を有する。

50

## 【0022】

いくつかの実施形態では、 $x$ は0.025である。いくつかの実施形態では、 $x$ は0.05である。

## 【0023】

以下では、 $x$ がゼロに等しいチタン酸亜鉛結晶は、ドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶とも呼ばれてよく、 $x$ がゼロより大きいチタン酸亜鉛結晶は、ドーピングされたチタン酸亜鉛結晶またはFeドーピングされたチタン酸亜鉛結晶とも呼ばれてよい。

## 【0024】

本明細書に記載の組成物は、生きている対象および無生物（例えば、日常的にUV照射にさらされる物品のUV保護コーティング）の両方での使用のためのものである。

10

## 【0025】

したがって、本開示のいくつかの実施形態は、紫外線に対する保護を提供する組成物（すなわち、UV保護組成物）に関し、より詳細には、鉄原子によって任意にドーピングされたチタン酸亜鉛結晶を紫外線吸収剤として含むUV保護組成物に関する。

## 【0026】

いくつかの実施形態では、ドーピングされたまたはドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶は、1つまたは複数の結晶からなるナノ粒子の形態であり、ナノ粒子の総数の少なくとも50%は、最大約200nm、または最大約150nm、または最大約100nmの少なくとも1つの寸法を有する。例えば、ナノ粒子の少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98または99%は、最大約50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190または200nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、ドーピングされたまたはドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の総数の少なくとも90%は、最大約200nm、または最大約150nm、または最大約100nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、ナノ粒子は同じ化学式をもつ結晶からなる。

20

## 【0027】

本明細書で用いられるナノ粒子に関して、「少なくとも1つの寸法を有する」とは、いくつかの実施形態において、粒子の最長寸法を意味する。典型的には、例えば、粗い球形のチタン酸亜鉛結晶のおおよその直径であり、例として図6を参照する。

30

## 【0028】

いくつかの実施形態では、ドーピングされたまたはドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶は、1つまたは複数の結晶からなるナノ粒子の形態であり、ナノ粒子の総体積の少なくとも50%は、最大約200nm、または最大約150nm、または最大約100nmの少なくとも1つの寸法を有する。例えば、ナノ粒子の少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98または99%は、最大約50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190または200nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、ドーピングされたまたはドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の総体積の少なくとも90%は、最大約200nm、または最大約150nm、または最大約100nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、ナノ粒子は同じ化学式をもつ結晶からなる。

40

## 【0029】

いくつかの実施形態では、ドーピングされたまたはドーピングされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の総数または総体積の少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも80%、または少なくとも85%が、最大約200nm、いくつかの実施形態では最大約150nm、およびさらに最大約100nmの少なくとも1つの寸法を有する。

## 【0030】

いくつかの実施形態では、組成物中に存在するナノ粒子の総数または総体積の少なくと

50

も50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも97.5%、または少なくとも99%が、最大約200nm、または最大150nm、またはさらに最大約100nmの流体力学的寸法を有する。

【0031】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛のナノ粒子は、ポリマーマトリックス中に分散された組成物中に存在する。特定の実施形態では、複合UV吸収剤のナノ粒子は、分散剤の存在下でポリマーマトリックス中に分散され、ポリマーマトリックスは油性担体中に存在する。

【0032】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるUV保護組成物は、一般的に有機紫外線吸収剤を欠いているかおよび/または一般的に含まない。組成物は任意に、有機紫外線吸収剤を5wt%未満、4wt%未満、3wt%未満、2wt%未満、1wt%未満、0.5wt%未満、0.1wt%未満、または0.05wt%未満含む。

【0033】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるUV保護組成物は、一般的に追加の無機紫外線吸収剤を欠いているかおよび/または一般的に含まない。組成物は任意に、追加の無機紫外線吸収剤を5wt%未満、4wt%未満、3wt%未満、2wt%未満、1wt%未満、0.5wt%未満、0.1wt%未満、または0.05wt%未満含む。

【0034】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛は、任意にナノ粒子の形態であり、本明細書に開示されるUV保護組成物中で単一の紫外線吸収剤を構成する。

【0035】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛は、任意にナノ粒子の形態であり、約0.001%~約40%(w/wまたはwt%)の範囲の濃度の本明細書に開示されるUV保護組成物中存在する。いくつかの実施形態では、チタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は、UV保護組成物の約0.01、0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30または35%(w/w)を構成する。

【0036】

いくつかの実施形態では、UV保護組成物は銀粒子をさらに含む。

【0037】

いくつかの実施形態では、銀粒子は最大約50nmの少なくとも1つの寸法を有する銀ナノ粒子を含む。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は最大約10、20、30または40nmの少なくとも1つの寸法(例えば直径)を有する。

【0038】

いくつかの実施形態では、組成物中に存在する銀ナノ粒子の数の少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも97.5%、または少なくとも99%が、約50nm以下の少なくとも1つの寸法を有する。

【0039】

いくつかの実施形態では、組成物中に存在する銀ナノ粒子の体積の少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも97.5%、または少なくとも99%が、約50nm以下の少なくとも1つの寸法を有する。組成物が銀ナノ粒子を含むいくつかの実施形態では、組成物は追加の紫外線吸収剤を欠いている。

【0040】

いくつかの実施形態では、銀粒子は、全組成物の約0.01%~約10%(w/w)の範囲の濃度で組成物中に存在する。いくつかの実施形態では、銀粒子は、総組成物の約0.1、1、2、3、4、5、6、7、8または9%(w/w)を構成する。

【0041】

いくつかの実施形態では、組成物は、担体、賦形剤、添加剤およびそれらの組み合わせ

10

20

30

40

50

のうちの1つまたは複数を含み、化粧品として許容される担体、賦形剤および添加剤は、生きている対象が使用するには好ましいが、無生物の表面上での使用には必要とされない。一実施形態では、担体、賦形剤または添加剤は化粧品として許容される。

【0042】

いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、エアロゾル、クリーム、エマルジョン、ゲル、ローション、ムース、ペースト、液体コート、フィルム、パウダーおよびスプレーから選択される形態である。

【0043】

いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、以下のうちの1つまたは複数として処方される：(a) ヒトまたは非ヒト動物の皮膚に適用するためのスキンケア組成物；(b) ヒトまたは非ヒト動物の毛髪に適用するためのヘアケア組成物；または(c) 無生物表面への適用のためのコーティング組成物。

10

【0044】

さらなる態様において、本開示の実施形態は、生きている対象および/または無生物の表面のような標的表面をUV照射の影響(例えば曝露表面の化学的変質などの有害な影響)から保護する組成物の調製のための、任意にナノ粒子形態である上記のドープされたまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶の使用を提供する。効果的な量のチタン酸亜鉛結晶を含む組成物は、意図された表面への適用に適したように処方することができ、このような調製は、関連する処方に熟練した者には公知である。

【0045】

一実施形態では、UV照射の影響とはUV照射の有害な影響を意味する。例として、曝露表面の化学的変質：脱色、色の変化、ヤケ、エイジングまたは損傷(例えば髪における)などを含むが、これに限定されない。

20

【0046】

一実施形態によれば、UV照射の影響から対象を保護するために使用される、本明細書に記載の組成物が提供される。

【0047】

一実施形態によれば、UV照射の影響から対象の皮膚を保護するために使用される、本明細書に記載の組成物が提供される。そのようないくつかの実施形態では、組成物は局所組成物の形態である。このような実施形態では、組成物は、フェイシャルケア製品、メイクアップ製品、ボディケア製品、ハンドケア製品および/またはフットケア製品などのスキンケア製品に適した任意の形態であり得る。そのようなスキンケア製品は、任意の従来の方法によって、および/または本明細書で詳述する必要がない任意の持続時間にわたって、対象の皮膚に適用することができる。

30

【0048】

さらなる実施形態では、UV照射の影響から対象の毛髪を保護するために使用される、本明細書に記載の組成物が提供される。いくつかのこのような実施形態では、組成物は、シャンプー、コンディショナー、ヘアスプレーおよびヘアマスクからなる群から選択されるヘアケア製品などの、ヘアケア製品の形態である。このようなヘアケア製品は、任意の従来の方法によって、および/または本明細書で詳述する必要がない任意の持続時間にわたって、対象の毛髪に適用することができる。

40

【0049】

組成物の使用のいくつかの実施形態では、対象は被験者である。組成物の使用の別の実施形態では、対象は非ヒト動物である。

【0050】

組成物の使用のいくつかの実施形態では、標的表面は、例えば対象または物質のような無生物の表面である。そのようないくつかの実施形態では、組成物は、ワニス、ラッカー、またはエマルジョンなどの液体コーティング、およびペースト、ゲル、フィルム、パウダー、またはムースなどの非液体コーティングを含むコーティングの形態である。本明細書では、無生物の表面に適用可能なUV保護組成物を「コーティング」と称するが、この

50

ような組成物は、保護された対象物の表面内に少なくともある程度まで浸透し、含浸し、または埋め込まれ得ることは容易に理解されるであろう。このようなコーティング製品は、本明細書で詳述する必要のない任意の従来の方法によって、無生物の表面に適用することができる。

【0051】

いくつかの実施形態では、紫外線からの保護は、紫外線A照射、紫外線B照射、または紫外線A照射および紫外線B照射の影響からの保護を含む。

【0052】

いくつかの実施形態では、組成物は、少なくとも370nm、例えば371nm、372nm、373nm、374nm、375nm、376nm、377nm、378nm、379nm、380nm、381nm、382nm、383nm、384nm、385nm、386nm、387nm、388nm、389nm、390nm、391nm、392nm、または392nm超の臨界波長を有する。

10

【0053】

いくつかの実施形態では、280nm~400nm(AUC280~400)の範囲の波長の関数として、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のUV吸収によって形成された曲線下面積(AUC)が、同じ濃度で280nm~700nm(AUC280~700)の範囲にて同じドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶によって形成されたAUCの少なくとも75%、少なくとも85%、または少なくとも95%である。

20

【0054】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線吸収剤としてのドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を、本明細書に記載されているようなUV保護組成物を製造するのに適した割合および他の成分と組み合わせることを含む、UV保護組成物を製造する方法を提供する。いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、ヒトまたはヒト以外の生きている対象の皮膚または毛髪に適用するための日焼け止め組成物として製造され処方される。いくつかの実施形態では、組成物は、無生物の表面へ適用するための組成物として製造され処方される。

【0055】

本発明の一実施形態によれば、UV照射から表面を保護する方法であって、そのような保護を必要とする表面に、本明細書に記載のUV保護組成物を、そのような保護を達成するのに十分な量適用することを含む。いくつかの実施形態では、表面はヒトの皮膚である。いくつかの実施形態では、表面は非ヒトの皮膚、すなわち動物の皮膚である。いくつかの実施形態では、表面は毛髪である。いくつかの実施形態では、毛髪はヒトの毛髪である。いくつかの実施形態では、毛髪は非ヒトの毛髪、すなわち動物の毛髪である。いくつかの実施形態では、表面は無生物の表面である。

30

【0056】

本明細書で使用される場合、用語「ナノ粒子」は、本明細書に開示される1つまたは複数の結晶からなり得る任意の好適な形状の粒子を指し、少なくとも1つの寸法のサイズは200nm以下、例えば10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180または190nm以下であり、これは以下最小寸法ともよばれ、粒子の異なる寸法における最大サイズは、最大寸法ともよばれ、約500nm以下、例えば約490、480、470、460、450、440、430、420、410、400、390、380、370、360、350、340、330、320、300、290、280、270、260、250、240、230、220または210nmである。

40

【0057】

例えば、粒子がフレーク状の形状を有するいくつかの実施形態では、ナノ粒子の最小寸法はそれらの厚さとすることができ、それは最大約200nm以下であり得るが、一方、それらの長さは約500nm以下とすることができる。

50

## 【 0 0 5 8 】

例えば、粒子が棒状の形状を有するいくつかの実施形態では、それらの長手方向軸に沿ったそれらの断面は、約 2 0 0 n m 以下の最小寸法を構成する少なくともそれらの短軸および約 5 0 0 n m 以下である棒の長さを有する楕円体に近似させることができる。

## 【 0 0 5 9 】

例えば、粒子が 3 つの直径、X - 、 Y - および Z 方向の各々に対するものにより近似させることができる球状形状を有するいくつかの実施形態では、3 つの直径の少なくとも 1 つは約 2 0 0 n m 以下であり、3 つの直径の最大は、約 5 0 0 n m 以下とすることができる。

## 【 0 0 6 0 】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子の最小寸法は、約 1 8 0 n m 以下、約 1 6 0 n m 以下、約 1 4 0 n m 以下、約 1 2 0 n m 以下、またはさらに約 1 0 0 n m 以下である。

## 【 0 0 6 1 】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子の最小寸法は、少なくとも約 1 0 n m、少なくとも約 1 5 n m、または少なくとも約 2 0 n m である。

## 【 0 0 6 2 】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子の最大寸法は、約 4 0 0 n m 以下、約 3 0 0 n m 以下、約 2 0 0 n m 以下、またはさらに約 1 5 0 n m 以下である。

## 【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態では、本明細書で開示されるドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子および/またはドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含む組成物のナノ粒子は、特に対象に適用された場合、実質的にヒトの目には見えない。

## 【 0 0 6 4 】

いくつかの実施形態では、組成物は、対象に適用された場合、ヒトの目に見える。そのようないくつかの実施形態では、鉄でドーブされたチタン酸亜鉛結晶は、そのような色が望ましい生成物、例えば頬紅のようなメイクアップ製品、または無生物の表面に塗布するための着色コーティングの調製において、有益な薄い赤色を提供する。

## 【 0 0 6 5 】

いくつかの実施形態では、粒子のサイズは、当技術分野で公知の顕微鏡技術によって決定される。

## 【 0 0 6 6 】

いくつかの実施形態では、粒子のサイズは、動的光散乱 ( D L S ) によって決定される。D L S 技術では、粒子は同等の挙動の球に近似され、サイズは流体力学直径の観点から提供され得る。D L S はまた、粒子の集団のサイズ分布をより容易に評価することを可能にする。

## 【 0 0 6 7 】

分布結果は、流体力学直径の観点から累積粒径分布の一定のパーセンテージに対して、粒子の数または体積のいずれかの観点から表すことができ、典型的には、累積粒径分布の 1 0 %、5 0 %、および 9 0 % に対して提供される。例えば、体積による D 5 0 は最大流体力学直径 ( それ未満で試料体積の 5 0 % が存在する ) を示し、その代わりに、体積当たりの中央径 (  $D_v 50$  ) と呼ばれる。粒子の数による D 5 0 は最大流体力学直径 ( それ未満で粒子の数の 5 0 % が存在する ) を示し、その代わりに、数あたりの中央径 (  $D_N 50$  ) と呼ばれる。

## 【 0 0 6 8 】

いくつかの実施形態では、本開示のナノ粒子は 2 0 0 n m 以下の D 9 0、または 2 0 0 n m 以下の D 9 5、または 2 0 0 n m 以下の D 9 7. 5、または 2 0 0 n m 以下の D 9 9 の累積粒径分布を有し、すなわち、ナノ粒子の試料体積または数の 9 0 %、9 5 %、9 7. 5 %、または 9 9 % が、それぞれ 2 0 0 n m 以下の流体力学直径を有する。

## 【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、ナノ粒子の集団の累積粒径分布は、所定の流体力学直径を有する粒子を含む粒子の数 ( $D_N$  で示す)、または試料の体積 ( $D_V$  で示す) の点で評価する。

【0070】

粒子の集団の少なくとも一定のパーセントの累積粒径分布、例えば、90%または95%または97.5%または99%を有する任意の流体力学直径は、試料の粒子の数または体積の観点からのどちらであっても、以下、個々の累積サイズ分布の集団中に存在する粒子の「最大直径」、すなわち最大流体力学直径と呼ばれ得る。

【0071】

用語「最大直径」は、本教示の範囲を完全な球形を有するナノ粒子に限定することを意図するものではないことを理解されたい。本明細書で使用されるこの用語は、集団の分布の少なくとも90%、例えば90%、95%、97.5%、もしくは99%、または任意の他の中間値の累積粒径分布における粒子の任意の代表的な寸法を包含する。

10

【0072】

本明細書で使用される場合、用語「紫外線保護剤」または「紫外線防御剤」は、日光または任意の他のUV源に暴露された表面上の少なくともいくつかのUV照射を吸収および/または反射および/または散乱させ、表面上へのUV照射の影響を低減する薬剤を指す。表面は、被験者などの対象の皮膚および/または毛髪であり得る。表面はまた、無生物の表面(例えば、外面)であってもよい。

【0073】

別の態様において、本開示の実施形態は、上記の組成物の調製方法を提供する。

20

【0074】

いくつかの既知のUV保護組成物は、UVスペクトルの限られた範囲にわたって照射線を遮断する異なるUV防御剤の組み合わせの使用により、UVAおよびUVB照射の両方を遮断する。

【0075】

本明細書において、紫外線吸収剤に関する用語「広域スペクトルUV吸収」は、UVAおよびUVBの両方を吸収する紫外線吸収剤を指す。いくつかの実施形態では、臨界波長が370nmより大きい場合に紫外線吸収剤が広いスペクトル吸収を提供すると考えられ、臨界波長法に従ってUV吸収の幅を測定することができ、特に断らない限り、本明細書で使用される用語「広域スペクトルUV吸収」は、臨界波長に基づいて決定される。

30

【0076】

本明細書で使用される「臨界波長」という用語は、290nmから臨界波長までの吸光度スペクトル下の面積が、290nm~400nmの範囲の吸光度スペクトルの積分の90%を構成する波長として定義される。

【0077】

場合によっては、本明細書でそのようなものとして指摘される、「広域スペクトルUV吸収」という用語は、紫外線吸収剤に関しては、280nm~400nmの範囲の波長の関数として、薬剤のUV吸収により形成される曲線下面積(AUC)(AUC<sub>280~400</sub>)が、同じ濃度で280nm~700nmの範囲にて同じ薬剤により形成されるAUC(AUC<sub>280~700</sub>)の少なくとも75%である状況を示す。同様に、本明細書でそのようなものとして指摘される場合、「より広いスペクトルのUV吸収」および「最も広いスペクトルのUV吸収」という用語は、UV吸収剤に関しては、それぞれ、280nm~400nmの範囲の波長の関数として、薬剤の吸収により形成される曲線下面積(AUC)(AUC<sub>280~400</sub>)が、同じ濃度で280nm~700nmの範囲にて同じ薬剤により形成されるAUC(AUC<sub>280~700</sub>)の少なくとも85%または95%である状況を示す。

40

【0078】

本明細書で使用される場合、「紫外線吸収剤」という用語は、全組成物の50%(w/w)までの組成物中に存在するときに、290nm~400nmの波長範囲の紫外光の少

50

なくとも50%吸収を提供する薬剤を示す。

【0079】

本明細書で使用される場合、「一般に有機紫外線吸収剤を欠いている」、「かなり有機紫外線吸収剤を欠いている」、「著しく有機紫外線吸収剤を欠いている」、「実質的に有機紫外線吸収剤を欠いている」、「本質的に有機紫外線吸収剤を欠いている」、「実質本質的に有機紫外線吸収剤を欠いている」および「有機紫外線吸収剤を欠いている」という用語は、それぞれ、UV吸収有機材料が、含まれる場合、組成物中に、290nm～400nmの波長範囲の紫外光の20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、2%以下、1%以下または0.5%以下の吸収を提供する濃度で存在する組成物を示す。

【0080】

「一般に追加の紫外線吸収剤を欠いている」、「かなり追加の紫外線吸収剤を欠いている」、「著しく追加の紫外線吸収剤を欠いている」、「実質的に追加の紫外線吸収剤を欠いている」、「本質的に追加の紫外線吸収剤を欠いている」、「実質本質的に追加の紫外線吸収剤を欠いている」および「追加の紫外線吸収剤を欠いている」という用語は、それぞれ、組成物中に存在すると特定の開示されるもの以外のUV吸収材料が、組成物中に含まれる場合、290nm～400nmの波長範囲の紫外光の20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、2%以下、1%以下または0.5%以下の吸収を提供する濃度で存在する組成物を示す。いくつかの実施形態では、追加の紫外線吸収剤の組成物は、少なくとも概ね無機UV吸収剤を欠いている。

【0081】

いくつかの実施形態の一態様では、本開示は、紫外線に対する保護を提供する組成物に関し、より詳細には、ポリマーおよび油、ならびにドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶ならびに分散剤を含むマトリックスを含むUV保護組成物に関する。ここでチタン酸亜鉛結晶はマトリックス中に分散される。有利には、分散したチタン酸亜鉛結晶はポリマーマトリックスから実質的に移動しない。そのような場合、チタン酸亜鉛結晶は、ポリマーマトリックスまたは膨潤したポリマーマトリックスとも呼ばれるマトリックス中に固定化されているとも言える。

【0082】

本開示のいくつかの実施形態の一態様によれば、ポリマーおよび油を含むマトリックスが提供され、マトリックス中に分散されたドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶および分散剤を含む。

【0083】

いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、UVA照射およびUVB照射からなる群から選択されるUV照射に対する保護を提供する。いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、UVAおよびUVB保護作用を提供する。

【0084】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、ポリマーの約0.1%～約60%(w/w)、例えばポリマーの約1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50または55%(w/w)、または約3%～約40%の濃度でマトリックス中に存在し、任意にポリマーの約5%～20%(w/w)の濃度で存在する。

【0085】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、ポリマーの約0.01%～約8%(v/vまたはv%)、例えばポリマーの約0.1、1、2、3、4、5、6または7%(v/v)、または約0.4%～約5%(v/v)の濃度でマトリックス中に存在し、任意にポリマーの約0.6%～3%(v/v)の濃度で存在する。

【0086】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、総組成物の約1～約10%(w/w)、または約0.1～約10%(v/v)、例えば

10

20

30

40

50

組成物の約 0.1、1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 % (w/w) または (v/v)、の濃度でマトリックス中に存在し、任意に組成物の約 4 % (w/w) または 0.5 % (v/v) の濃度で存在する。

【0087】

いくつかの実施形態では、油は、マトリックスのポリマーの約 10 ~ 約 50 % (w/w)、例えば、マトリックスの約 15、20、25、30、35、40 または 45 (w/w)、または上記マトリックスの約 5 ~ 約 50 % (v/v)、例えばマトリックスの約 5、10、15、20、25、30、35、40 または 45 % (v/v) の濃度で存在し、任意にマトリックスの約 30 % (w/w)、または約 20 % (v/v) の濃度で存在する。

【0088】

いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックスの油は、鉱油、天然油、植物油、合成油、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0089】

いくつかの実施形態では、マトリックスのポリマーは、油膨潤性熱可塑性ホモポリマーまたはコポリマーであり、任意に透明、透過および/または無色である。

【0090】

いくつかの好ましい実施形態では、マトリックスに適したポリマーは、粒子-親和性官能基および非親和性モノマー単位を含む、官能化ポリマーまたはコポリマーである。例えば、官能基は酸性モノマーであってもよく、非親和性基はエチレンであってもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つのエチレン-アクリル(EAA)ポリマー、エチレン-メタクリル(EMMA)ポリマー、エチルビニルアセテート(EVA)ポリマー、およびそれらの組み合わせを含む。

【0091】

いくつかの実施形態では、マトリックスのポリマーは、少なくとも1つのエチレン-アクリルポリマーを含み、任意にエチレン-アクリルポリマーは約 5 ~ 約 30 % (w/w) のアクリルモノマー、例えば約 10、15、20 または 25 % (w/w) のアクリルモノマーを含む。いくつかの実施形態では、エチレン-アクリルポリマーは、エチレン-メタクリル酸コポリマーおよびエチレン-アクリル酸コポリマーからなる群から選択される。

【0092】

いくつかの実施形態では、コポリマーまたはその組み合わせであり得るマトリックスのポリマーは、軟化点および融点の少なくとも一方が 200 を超えず、上記軟化点または融点が、任意に少なくとも 60 である。

【0093】

油およびポリマーマトリックスのポリマー、または油の組み合わせ、および/またはそのようなマトリックスを形成するポリマーの組み合わせは、互いに適合するように、選択され適合される。換言すれば、油はポリマーを膨潤させ、ポリマーは油によって膨潤することができる。膨潤(および文法的な変形)は、ポリマー(マトリックス)によって形成されたポリマーネットワークに油が浸透する能力を意味し、とりわけマトリックスの重量の増加をもたらし、および典型的にはさらにその体積を膨張させる。

【0094】

いくつかの実施形態では、マトリックスは、マトリックス要素の形態で存在し、マトリックス要素の数の少なくとも 50 % の少なくとも1つの寸法が、最大約 50  $\mu\text{m}$ 、最大 25  $\mu\text{m}$ 、最大 10  $\mu\text{m}$ 、または最大 5  $\mu\text{m}$  である。

【0095】

いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックスのマトリックス要素(例えば、油で膨潤した熱可塑性ポリマーおよびドープされたまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子が、分散剤により分散され、その中に埋め込まれている)は、マトリックスフレークであり、フレークの長さ(Lf)、フレークの幅(Wf)およびフレークの厚さ(Tf)を有するマトリックスフレークは、以下の式によって定義される無次元フレークアスペクト比(Rf)を有する:

10

20

30

40

50

$$Rf = (Lf \cdot Wf) / (Tf)^2$$

ここで、膨潤したポリマーマトリックスフレークの代表的な群に関して、平均 Rf は少なくとも 5 である。

【0096】

いくつかの実施形態では、マトリックスフレークのフレーク長 (Lf) およびフレーク幅 (Wf) の少なくとも 1 つは、最大 50 μm、最大 25 μm、最大 10 μm、または最大 5 μm である。

【0097】

いくつかの実施形態では、マトリックスフレークのフレーク厚さ (Tf) は、最大 1000 nm、最大 900 nm、最大 750 nm、最大 650 nm、最大 600 nm、最大 550 nm、最大 500 nm、最大 450 nm、最大 400 nm、最大 350 nm、最大 300 nm、または最大 250 nm である。

10

【0098】

いくつかの実施形態では、マトリックスフレークのフレークアスペクト比 (Rf) は、約 5 : 約 2000、約 10 : 約 1000、約 12 : 約 500、約 12 : 約 200、または約 15 : 約 100 である。

【0099】

いくつかの実施形態では、代表的なグループは、少なくとも 10 個のマトリックスフレークまたは膨潤ポリマーマトリックスフレーク、および任意に数百個のドープまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を含有する計器視野に配置される。

20

【0100】

いくつかの実施形態では、マトリックス要素またはマトリックスフレークに埋め込まれたナノ粒子の少なくとも 50%、少なくとも 60%、少なくとも 75%、または少なくとも 90% が、最大 100 nm、最大 90 nm、最大 80 nm、最大 70 nm、または最大 60 nm の累積粒径 (D50、D60、D75 および D90 による) を有する。累積粒径は、複数の粒子の集団中のナノ粒子のパーセント数または体積%の観点から決定することができる。したがって、いくつかの実施形態では、マトリックスフレークに埋め込まれたドープされたまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は、最大 100 nm の D<sub>N</sub>50 (最大 60 nm の D<sub>N</sub>90 まで)、または最大 100 nm の D<sub>V</sub>50 (最大 60 nm の D<sub>V</sub>90 まで) によって特徴付けられる。

30

【0101】

いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックス内にドープされたまたはドープされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を分散させるのに適した分散剤は、最大 9、最大 6、最大 4、または最大 3 の親水性 - 親油性バランス (HLB) 値を有する。

【0102】

本開示の態様および実施形態は、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に記載されている。

【0103】

他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術用語および科学用語は、特定の教示が関連する当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合は、定義を含む明細書が優先される。

40

【0104】

本明細書では、「含む」、「含有する」、「有する」という用語およびそれらの文法的変形は、表示された特徴、整数、工程または成分を特定するものとして解釈されるべきであるが、1 つまたは複数の追加の特徴、整数、工程、成分またはそれらの群の追加を除外しない。これらの用語は、「から構成される」および「から本質的に構成される」という用語を包含する。

【0105】

本明細書中で使用されるように、不定冠詞「a」および「an」、ならびに単数形「the」は、複数の言及を含み、文脈上明確に指示されない限り、「少なくとも 1 つ」また

50

は「1つまたは複数」を意味する。

【0106】

別段の記載がない限り、選択肢の列挙の最後の2つの項目間の表現「および/または」の使用は、列挙された選択肢のうちの1つまたは複数の選択肢が適切であり、作成され得ることを示す。

【0107】

本技術の実施形態の1つまたは複数の特徴の条件または関係特性を変更する「実質的に」および「約」のような形容詞は、特に断りのない限り、状態または特徴は、意図される適用に対する実施形態の動作のために許容される許容範囲内、または実施される測定および/または使用される測定機器から予想される変動の範囲内で規定されることを意味すると理解されるべきである。特に、数値の前に用語「約」がある場合、「約」という用語は、言及される値の $\pm 10\%$ 、または $\pm 5\%$ 、または $\pm 2\%$ を意味することを意図しており、場合によっては正確な値である。

10

【0108】

発明の実施形態の追加の様態は以下の詳細な説明において明記され、一部は、説明から当業者に容易に明らかになり、あるいは、書かれた説明およびこの特許請求の範囲、ならびに添付図面に記載される発明の実施形態を実施することにより認識されるであろう。本発明の実施形態の様々な特徴および部分的組み合わせは、他の特徴および部分的組み合わせに関係なく、使用され得る。

【0109】

前述の概要および下記詳細な説明（材料、方法および実施例を含む）のどちらも単なる例示にすぎず、特許請求される発明の性質および特徴への理解に対する概観または枠組みを提供することが意図され、必ずしも制限することは意図されないことが理解されるべきである。

20

【0110】

本発明のいくつかの実施形態は、添付の図面を参照して本明細書で説明される。この説明は、図面と併せて、本開示のいくつかの実施形態がどのように実施され得るかを当業者に明らかにする。図面は説明のためのものであり、本開示の根本的な理解に必要なものよりも詳細に実施形態の構造的詳細を示す試みはなされていない。明確にするために、図面に描かれたいくつかの物体は縮尺通りではない。

30

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図1】対照としてのドーブされていない酸化亜鉛粉末およびプレ焼結チタン酸亜鉛と比較して、本教示に従って調製されたF eドーブされたおよびF eドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粉末吸光度を示す折れ線グラフである。

【図2】本教示に従って調製されたF eドーブされたおよびF eドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粉末X線回折(P X R D)回折図を示すプロットである。

【図3】対照としての酸化亜鉛と比較して、本教示による粉碎後のF eドーブされたおよびF eドーブされていないチタン酸亜鉛粉末の粒子の粒径分布(P S D)を数量率で表した線グラフである。

40

【図4】対照としての同一の対応する濃度のドーブされていないチタン酸亜鉛と比較して、本教示に従って調製されたF eドーブされたチタン酸亜鉛結晶の異なる濃度のナノ粒子を含む水性懸濁液の吸光度を示す折れ線グラフである。

【図5】対照としてのドーブされていないチタン酸亜鉛結晶、ドーブされていない酸化亜鉛および市販のサンスクリーンと比較して、本教示に従って様々なF eドーピングのレベルで調製された同じ濃度のチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を含む水性懸濁液の吸光度を示す折れ線グラフである。

【図6】本教示に従って調製されたチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の高分解能走査電子顕微鏡(H R - S E M)画像であって、パネルAはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を示し、パネルBはF eドーブされたチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を示す。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0112】

本開示は、少なくともいくつかの実施形態では、紫外線に対する保護のための組成物、そのような組成物の使用、およびそのような組成物の製造方法を提供する。

## 【0113】

本明細書に開示されるUV保護組成物は、それぞれ独立して化学式 $Zn_2Ti(1-x)Fe_xO_4$ （式中、 $x$ が0～0.1である）を有する1つまたは複数のチタン酸亜鉛結晶を含む。大きな粒子（例えば、 $X$ 、 $Y$ および $Z$ 方向の各々における寸法が200ナノメートル（nm）を超え、結果として、例えば、DLSにより測定すると200nmを超える流体力学直径となる）を含むUV吸収剤はまた、約400nmを超える波長を有する照射を効果的に吸収することができる。したがって、鉄原子でさらに置換（ドーブ）されているか否かにかかわらず、チタン酸亜鉛結晶のこのような大きな粒子を含む組成物は、少なくとも400nmまでの波長を有する紫外線に対する保護を提供することができる。

10

## 【0114】

しかしながら、UV保護組成物がドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むが、400～800nmの範囲の波長の光を吸収する粒子を含む日焼け止め組成物である場合、日焼け止めは、可視範囲（>400nm）での吸収のために、最終使用者に見えてしまう。

## 【0115】

驚くべきことに、本発明者らは、既知の無機UV吸収剤の粒径の1マイクロメートル（ $\mu m$ ）未満の寸法、典型的には100nm未満）への低減は、粒子によって効果的に吸収されるUV光を含む光の最大波長を有意に低減させることが知られているが、本教示によるUV保護組成物は、ナノ粒子サイズに粉碎されたドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粒子を含み、280nm（またはより短い波長）から約400nmまでの波長のUV照射の実質的な吸収を依然として提供し、よってUVAおよびUVB照射の両方に対して、追加の紫外線吸収剤がない場合であっても、広域スペクトル保護を提供することが本発明者らにより見出されている。

20

## 【0116】

したがって、いくつかの実施形態では、日焼け止め組成物などの本明細書に開示されるUV防御組成物は、少なくとも90%の粒子、例えば少なくとも91、92、93、94、95、96、97、98、または99%の粒子がナノ粒子である、1つまたは複数の上記結晶を含む粒子の形態のドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛を含む。いくつかの実施形態では、粒子の数または体積に関して、少なくとも95%、または少なくとも97.5%、または少なくとも99%の粒子がナノ粒子である。いくつかの実施形態では、チタン酸亜鉛結晶ナノ粒子の少なくとも1つの寸法は、DLS技術によって測定される流体力学直径の観点で表現される。

30

## 【0117】

いくつかの実施形態では、試料中の累積粒径分布は試料中の粒子の数の観点から評価される（ $D_N$ で示される）。いくつかの実施形態では、試料中の累積粒径分布は試料中の粒子の体積の観点から評価される（ $D_V$ で示される）。

40

## 【0118】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子の最大直径は、粒子の数およびそのパーセンテージの観点から測定される集団分布に対して評価される。いくつかの実施形態では、ナノ粒子の最大直径は、粒子の試料体積およびそのパーセンテージの観点から測定される集団分布に対して評価される。

## 【0119】

粒子の寸法は、顕微鏡（例えば、光学顕微鏡法、共焦点顕微鏡法、SEM、STEMなど）によって評価する（または確認する）こともできる。このような技術は、非球形の形状を有する粒子（マトリックスフレークなど）に対してDLSよりも適切であると考えられる。粒子は、その形状に関連して、アスペクト比、例えばそれぞれの形状に関して、粒

50

子の最小寸法と、最小寸法に直交する最大平面における最大寸法または等価直径との間の無次元比によって特徴付けることができる。等価直径 (  $D_{eq}$  ) は、その最大直交平面の最長寸法と最短寸法との間の算術平均によって定義される。ほぼ球形の粒子は約 1 : 1 のアスペクト比によって特徴付けられるが、マトリックスフレークのようなフレーク状粒子は 1 : 100 以上のアスペクト比を有することができる。

#### 【 0 1 2 0 】

以下にさらに詳細に説明するように、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は、いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックス内に固定化することができる。マトリックスは、様々な形状をとることができる別個の要素を形成することができる。局所適用のためには、血小板形状が特に適切であると考えられる。このようなマトリックスフレークは、フレーク長 (  $L_f$ 、フレークの平面における最長寸法 )、フレーク幅 (  $W_f$ 、フレークの平面における最大寸法、このような幅は長さに直交している )、およびフレーク厚さ (  $T_f$ 、フレークの長さおよび幅が画定される平面に直角に測定される最大の厚さ ) によって特徴付けられる。  $L_f$ 、  $W_f$  および  $T_f$  をさらに使用して、マトリックスフレークのアスペクト比 ( 例えば、以下に定義する  $R_f$  ) を計算することができる。

10

#### 【 0 1 2 1 】

そのような特徴的な寸法は、 ( 例えば、直径、最長寸法、厚さ、アスペクト比および粒子の同様の特性測定値によって ) 集団を正確に特徴付けることができる多数の代表的な粒子または代表的な粒子の群について評価することができる。このような評価には、より統計的なアプローチが望まれることが理解されよう。粒径の特徴付けのために顕微鏡法を使用する場合、画像取り込み器具 ( 例えば、光学顕微鏡など ) の視野が全体として分析される。典型的には、倍率は、単一の視野内に少なくとも 5 個の粒子、少なくとも 10 個の粒子、少なくとも 20 個の粒子、または少なくとも 50 個の粒子が配置されるように調整される。当然のことながら、視野は、顕微鏡分析技術の当業者によって評価される代表的な視野でなければならない。そのような視野における粒子群を特徴付ける平均値は、体積平均化によって得られる。この場合、  $D_{v50} = [ ( D_{eq} ( m ) )^3 / m ]^{1/3}$  であり、ここで、  $m$  は視野中の粒子の数を表し、加算は  $m$  個の粒子全体にわたって行われる。上述したように、このような方法が、研究される粒子のスケールまたはその形状の観点から選択される技術である場合、そのような測定を  $D_{50}$  と呼ぶことができる。

20

30

#### 【 0 1 2 2 】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は、小さいサイズのために、特に無生物表面に塗布された場合には、実質的にヒトの目には見えない。

#### 【 0 1 2 3 】

いくつかの実施形態では、例えば、対象の皮膚に適用した場合にわずかに着色を施すファンデーションなどのメイクアップ製品に使用される場合、または無生物表面に適用可能なステインまたはペイント中で使用される場合には、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は着色組成物に処方され、実質的に透明である、および/または目に見えない必要はない。

40

#### 【 0 1 2 4 】

本開示のいくつかの実施形態によれば、ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含む UV 保護組成物が提供される。

#### 【 0 1 2 5 】

本開示のいくつかの実施形態によれば、  $Fe$  ドーブされたチタン酸亜鉛結晶を含む UV 保護組成物が提供され、鉄原子によるドーピングレベルは、  $Ti : Fe$  モル比が 50 : 1 ~ 2 : 1 の間、例えば 49 : 1、48 : 1、47 : 1、46 : 1、45 : 1、44 : 1、43 : 1、42 : 1、41 : 1、40 : 1、39 : 1、38 : 1、37 : 1、36 : 1、35 : 1、34 : 1、33 : 1、32 : 1、31 : 1、30 : 1、29 : 1、28 : 1、27 : 1、26 : 1、25 : 1、24 : 1、23 : 1、22 : 1、21 : 1、20 : 1、

50

19 : 1、18 : 1、17 : 1、16 : 1、15 : 1、14 : 1、13 : 1、12 : 1、11 : 1、10 : 1、9 : 1、8 : 1、7 : 1、6 : 1、5 : 1、4 : 1または3 : 1の間であり、具体的にはTi : Feが0.975 : 0.025 (39 : 1)および0.95 : 0.05 (19 : 1)の間であり得る。

【0126】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、被験者などの対象の皮膚を紫外線から保護するための、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むUV保護組成物が提供され、いくつかの実施形態では、紫外線Aおよび紫外線B照射の両方に対する広域スペクトル保護を提供する。

【0127】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、被験者などの対象の毛髪を紫外線、いくつかの実施形態では、紫外線Aおよび紫外線B照射の両方から保護するための、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むUV保護組成物が提供される。

【0128】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、対象の皮膚を紫外線から保護する方法であって、本方法は、対象の皮膚に有効量のドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むUV保護組成物を提供することを含む。いくつかのそのような実施形態において、UV保護組成物は、皮膚への適用および/またはそれに関し少なくとも一時的な保持に適したスキンケア製品の形態であり得る。

【0129】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、対象の毛髪を紫外線から保護する方法であって、本方法は、対象の毛髪に有効量のドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むUV保護組成物を提供することを含む。いくつかのそのような実施形態において、UV保護組成物は、毛髪への適用および/またはそれに関し少なくとも一時的な保持に適したヘアケア製品の形態であり得る。

【0130】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、無生物の表面を紫外線から保護する方法であって、本方法は、無生物の表面に有効量のドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を含むUV保護組成物を提供することを含む。いくつかのそのような実施形態において、UV保護組成物は、無生物の表面への適用および/またはそれに関し少なくとも一時的な保持に適したコーティング製品の形態であり得る。

【0131】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線照射に対する対象の皮膚の保護のための組成物の製造における、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の使用が提供される。

【0132】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線照射に対する対象の毛髪を保護のための組成物の製造における、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の使用が提供される。

【0133】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線照射に対する無生物の表面の保護のための組成物の製造における、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の使用が提供される。

【0134】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線吸収剤としてのドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を、本明細書に記載されているようなUV保護組成物を製造するのに適した割合および他の成分と組み合わせることを含む、UV保護組成物を製造する方法を提供する。

【0135】

10

20

30

40

50

本明細書に記載の組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、チタン酸亜鉛結晶は組成物中に最終組成物の約0.001% (w/w) ~ 約40% (w/w)、例えば約0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30または35% (w/w)、約0.01% (w/w) ~ 約30% (w/w)、約0.1% (w/w) ~ 約20% (w/w)、または約0.1% (w/w) ~ 約15% (w/w)の濃度で存在する。

【0136】

いくつかの実施形態では、チタン酸亜鉛結晶は、組成物の少なくとも0.01wt%、少なくとも0.1wt%、少なくとも0.5wt%、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、少なくとも3wt%、少なくとも4wt%、少なくとも5wt%、少なくとも10wt%、少なくとも15wt%、少なくとも20wt%、少なくとも25wt%、少なくとも30wt%、または少なくとも35wt%を構成する。いくつかの実施形態では、チタン酸亜鉛結晶は、組成物の最大40wt%、最大35wt%、最大30wt%、最大25wt%、最大20wt%、最大15wt%、最大10wt%、最大5wt%、最大4wt%、最大3wt%、最大2wt%、最大1wt%、最大0.5wt%、または最大0.1wt%を構成する。

10

【0137】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、組成物中に、約200nm以下、例えば10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、または190nmの少なくとも1つの寸法を有するナノ粒子として存在する。いくつかの実施形態では、ナノ粒子の寸法は少なくともは、約10nm ~ 約200nm、約20nm ~ 約150nm、約20 ~ 約100nm、約10nm ~ 約80nm、約10 ~ 約70nm、約20 ~ 約70nm、または約20 ~ 約60nmであるの範囲である。いくつかの特定の実施形態では、ナノ粒子は、約30nmの少なくとも1つの寸法を有する。

20

【0138】

いくつかの実施形態では、前述の寸法または範囲の寸法は、ナノ粒子の集団の少なくとも95%、または少なくとも97.5%、または少なくとも99%に適用される。

【0139】

いくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の上記の最小寸法は、DLS技術によって測定された粒子の流体力学直径に基づいて推定される。いくつかの実施形態では、粒子の集団分布は、試料中の粒子の数による累積粒径分布に関して表される。いくつかの実施形態では、粒子の集団分布は、粒子の試料体積の累積粒径分布に関して表される。

30

【0140】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は、一般に、有機紫外線吸収剤を欠くおよび/または一般に含まない。

【0141】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は一般に有機紫外線吸収剤を含まない、すなわち組成物は5wt%未満の有機紫外線吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は、4wt%未満、3wt%未満、2wt%未満、または1wt%未満の有機UV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は大部分が有機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.5wt%未満の有機紫外線吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は主に有機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.1wt%未満の有機UV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物はほぼ有機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.05wt%未満の有機紫外線吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は基本的に有機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.01wt%未満の有機UV吸収剤を含有する。本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は一般に有機紫外線吸収剤を欠いており、かなり有機紫外線吸収剤を欠いており、著しく有機紫外線

40

50

吸収剤を欠いており、実質的に有機紫外線吸収剤を欠いており、本質的に有機紫外線吸収剤を欠いており、実質本質的に有機紫外線吸収剤を欠いておりまたは有機紫外線吸収剤を欠いている。

【0142】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は、一般に、追加の無機紫外線吸収剤を欠くおよび/または一般に含まない。

【0143】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は一般に追加の無機紫外線吸収剤を含まない、すなわち組成物は5 wt %未満の無機紫外線吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は、4 wt %未満、3 wt %未満、2 wt %未満、または1 wt %未満の追加の無機UV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は大部分が追加の無機紫外線吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.5 wt %未満の追加の無機UV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は主に追加の無機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.1 wt %未満の追加のUV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物はほぼ追加の無機紫外線吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.05 wt %未満の追加のUV吸収剤を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は基本的に追加の無機UV吸収剤を含まない、すなわち組成物は0.01 wt %未満の追加のUV吸収剤を含有する。

10

【0144】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は一般に追加の紫外線吸収剤を欠いており、かなり追加の紫外線吸収剤を欠いており、著しく追加の紫外線吸収剤を欠いており、実質的に追加の紫外線吸収剤を欠いており、本質的に追加の紫外線吸収剤を欠いており、実質本質的に追加の紫外線吸収剤を欠いており、または追加の紫外線吸収剤を欠いている。

20

【0145】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶が唯一の紫外線吸収剤である。

【0146】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、組成物は銀金属粒子をさらに含む。

30

【0147】

いくつかの実施形態では、銀金属粒子は、ナノ粒子として組成物中に存在する。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、最大約50 nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、最大約40 nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、最大約30 nmの少なくとも1つの寸法を有する。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、約10 nm~最大約50 nmの範囲の少なくとも1つの寸法を有する。

【0148】

いくつかの実施形態では、前述の寸法または範囲の寸法は、銀ナノ粒子の集団の少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも97.5%、または少なくとも99%に適用される。

40

【0149】

いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子の上記の少なくとも1つの寸法は、DLS技術によって測定された粒子の流体力学直径に基づいて推定される。いくつかの実施形態では、粒子の集団分布は、試料中の粒子の数による累積粒径分布に関して表される。いくつかの実施形態では、粒子の集団分布は、粒子の試料体積の累積粒径分布に関して表される。

【0150】

いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、総組成物の約0.01%~約10% (w/w)の範囲の濃度、例えば総組成物の約0.1、1、2、3、4、5、6、7、8または9% (w/w)で組成物中に存在する。いくつかの実施形態では、銀ナノ粒子は、総組成物

50

の約 0.01% ~ 約 5% (w/w)、約 0.05% ~ 約 5% (w/w)、または約 0.1% ~ 約 2% (w/w) の範囲の濃度で組成物中に存在する。いくつかの好ましい実施形態では、銀ナノ粒子は、全組成物の約 1% (w/w) または約 2% (w/w) の濃度で組成物中に存在する。

【0151】

いくつかの実施形態では、銀粒子は、組成物の少なくとも 0.01 wt%、少なくとも 0.1 wt%、少なくとも 0.5 wt%、少なくとも 1 wt%、少なくとも 2 wt%、少なくとも 3 wt%、少なくとも 4 wt%、少なくとも 5 wt%、または少なくとも 10 wt% を構成する。いくつかの実施形態では、銀粒子は、組成物の最大 10 wt%、最大 5 wt%、最大 4 wt%、最大 3 wt%、最大 2 wt%、最大 1 wt%、最大 0.5 wt%、または最大 0.1 wt% を構成する。

10

【0152】

本明細書に開示される組成物、使用または方法のいくつかの実施形態では、UV 保護組成物は、局所組成物として処方されたヒトまたは動物用組成物である。局所組成物は任意に、クリーム、エマルジョン、ゲル、ローション、ムース、ペーストおよびスプレーからなる群から選択される形態で提供され得る。所望により、局所用組成物は、メイクアップ化粧品、例えば、ファンデーション、頬紅などに処方することもできる。

【0153】

いくつかの実施形態では、局所組成物は、皮膚科学的もしくは美容的、または薬学的に許容される担体をさらに含む。

20

【0154】

いくつかの実施形態では、局所用組成物は、1 つまたは複数の皮膚科学的もしくは美容的、または薬学的に許容される添加物または賦形剤、例えば、着色剤、保存剤、芳香、保水剤、皮膚軟化薬、乳化剤、防水剤、界面活性剤、分散剤、増粘剤、粘度調整剤、消泡剤、コンディショニング剤、抗酸化剤などをさらに含む。そのような添加物または賦形剤およびそれぞれが、効果的にその個々の機能を達成する濃度は、関連のある分野の当業者には知られており、さらに詳述される必要はない。

【0155】

いくつかの実施形態では、局所用組成物は日焼け止め組成物である。

【0156】

いくつかの実施形態では、UV 保護組成物は、無生物の表面に塗布することができるコーティングの形態である。コーティング組成物は、液体コート、エマルジョン、クリーム、ゲル、ペースト、フィルム、パウダーおよびスプレーからなる群から選択される形態で提供され得る。

30

【0157】

本開示の別の態様において、本明細書に記載の組成物の調製方法が提供される。

【0158】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、被験者または非ヒト動物のような対象を、紫外線の影響から保護するために使用される、本明細書に開示される UV 保護組成物が提供され、いくつかの実施形態では、紫外線 A および紫外線 B 照射の両方に対して広域スペクトル保護を提供する。

40

【0159】

いくつかの実施形態では、組成物は、紫外線の影響から対象の皮膚を保護するために使用され、いくつかの実施形態では、紫外線 A および紫外線 B 照射の両方に対して広域スペクトル保護を提供する。

【0160】

いくつかの実施形態では、組成物は、紫外線の影響から被験者などの対象の毛髪を保護するために使用され、いくつかの実施形態では、紫外線 A および紫外線 B 照射の両方の影響に対する。

【0161】

50

皮膚は、顔、腕、脚、胴体の首、またはUV照射に曝露され得る身体の他の領域の皮膚であり得る。

【0162】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示される日焼け止め組成物は、UV照射に曝露する前または曝露中に対象の皮膚に適用される。いくつかの実施形態では、組成物はUV照射に曝露されている間、断続的に、例えば、10時間毎、9時間毎、8時間毎、7時間毎、6時間毎、5時間毎、4時間毎、3時間毎、2時間毎または1時間毎、または任意の中間値で繰り返し適用される。

【0163】

いくつかの実施形態では、UV保護組成物は、紫外線照射から対象の毛髪を保護するためのものであり、クリーム、エマルジョン、ゲル、ローション、ムース、ペースト、およびスプレーからなる群から選択される形態で提供される。いくつかの実施形態では、組成物は、シャンプー、コンディショナーまたはヘアマスクの形態で提供される。

10

【0164】

いくつかの実施形態では、組成物は毛髪に適用されるように処方され、または一定期間、例えば、最大1分、最大2分、最大3分、最大4分、最大5分、最大10分、最大15分、最大20分、最大25分、または最大30分毛髪に適用され、その後すすがれる。いくつかの実施形態では、コンディショナーまたはヘアマスクは、すすぎなしで、毛髪へ適用するために処方され、または毛髪に適用され、そのため、コンディショナーまたはヘアマスクは毛髪上に残ったままである。

20

【0165】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、無生物を紫外線の影響から保護するために使用される、本明細書に開示されるUV保護組成物が提供され、いくつかの実施形態では、紫外線Aおよび紫外線B照射の両方に対して広域スペクトル保護を提供する。

【0166】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、紫外線の影響から対象の皮膚または毛髪を保護する方法であって、対象の皮膚および/または毛髪に、ポリマーおよび油をマトリックス中に含み、ならびにドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粒子がマトリックス中に分散しているUV保護組成物を提供することを含む。

【0167】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、ポリマーおよび油、ならびにマトリックス中に分散された、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粒子を含むマトリックスを含むUV保護剤の使用が提供され、紫外線照射の影響に対する対象の皮膚および/または毛髪の保護のための組成物の製造が提供される。

30

【0168】

本開示のいくつかの実施形態のさらなる態様によれば、ポリマーおよび油、ならびにマトリックス中に分散された、ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粒子を含むマトリックスを含むUV保護剤の使用が提供され、紫外線照射の影響に対する無生物の外面の保護のための組成物の製造が提供される。外面は、ガラス、布地、皮革、木材、厚紙、金属、プラスチック、ゴム、セラミック、および他の構造材料を含むが、それらに限定されない任意の多孔質または非多孔質材料の表面を含むことができる。

40

【0169】

UV照射からの無生物の保護のための組成物は、それが使用される無生物の表面への適用に適した任意の形態で処方することができる。

【0170】

実施例

材料および方法

【0171】

材料

以下の材料は、Sigma Aldrich (米国) から購入した：

50

ZnO (純度99.9%) CAS 1314-13-2

TiO<sub>2</sub> (純度99%) CAS 13463-67-7

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度99%) CAS 1309-37-1

ポリアクリル酸ナトリウムベース(PAA) CAS 9003-04-7

【0172】

粉碎媒体、すなわち平均直径2mmのジルコニアビーズは、Pingxiang Lier Ceramic Co. (中国) から購入した。

【0173】

装置

Nanolab Technologies (米国ニューヨーク州オールバニ) 製の高分解能走査型電子顕微鏡HSEM/TEM Magellan XHR 400L FE-SEM

10

【0174】

X線源として40kVおよび30mA (CuKa = 1.542Å) で生成されたCu照射を有するリガク製の高分解能X線回折計XRD SmartLab (登録商標)

【0175】

Malvern Instruments (英国モルバーン) 製の粒径アナライザー(光散乱) Zen 3600 Zetasizer

【0176】

オープン、Vulcan-Hart 3-1750多段階プログラマブルボックス炉

20

【0177】

MRC (英国ロンドン、ハムステッド) 製の温度制御可能な循環水浴、BL-30L 9リットル1/3HP

【0178】

Union Process (登録商標), Inc. (米国オハイオ州アクロン) 製の粉碎ミルモデルHD-01 Attritor

【0179】

Mettler-Toledo International Inc. (米国オハイオ州コロンバス) 製のAnalytical Balance XSE

【0180】

Fritsch GmbH (ドイツ、イダー=オーバーシュタイン) 製のMortar Grinder Pulverisette 2

30

【0181】

Charles Ross & Son Company (米国ニューヨーク州ホーボーグ) 製のDouble Planetary Mixer

【0182】

実施例1: チタン酸亜鉛結晶の調製

一般式Zn<sub>2</sub>Ti(1-x)Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (式中xは0~0.1) を持つドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を固溶体方法で調製した。Feドーブ結晶は、0.975:0.025および0.95:0.05 (すなわち式中xはそれぞれ0.025または0.05) の2つのFe対Tiのモル比を含んでいた。

40

【0183】

このプロセスでは、構成金属酸化物を、所望の化学量論量を得るために粉末形態で一緒に混合した。81.4084g/molのMWを有するZnO、および79.87g/molのMWを有するTiO<sub>2</sub>を、所望の比率で混合し、ZnTiO<sub>4</sub>混合粉末を約200gにした。必要に応じて、159.69g/molのMWを有するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し、一方で二酸化チタンの量を減少させ、所望のドーピング比を提供するように酸化第二鉄の量を選択した。鉄でドーブされるべき粉末を同様に約200gにした。

【0184】

すべての物質を分析スケール(Mettler Toledo、米国)を用いて秤量し

50

た。

【0185】

次に、構成試薬の粉末を約10分間、70rpmのPulverisette 2モルタルグラインダ(Fritsch、ドイツ)中で常温で混合し、均質混合焼結粉末(必要に応じてドーブされたまたはドーブされていない)を得た。混合粉末を500mlのアルミナるつばに移し、温度が1000に達するまで毎分40の割合でセラミックオープン中で加熱し、この温度を24時間保持して焼結または焼成し、所望のドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を形成した。このような条件下では、鉄原子は、結晶学的対称性を破ることなくドーピングを提供するために、チタン酸亜鉛結晶の斜方晶構造のチタン原子を置換することができると考えられている。

10

【0186】

1000で24時間後、試料を周囲温度(約23)まで冷却し、その時点で、70rpmのPulverisette 2モルタルグラインダで約10分間均一な粉末になるまで再び粉碎した。

【0187】

ドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶の粒子を上記のとおり調製し、続く実施例に記載のとおり、「そのままの」粗粒形態でまたは更にサイズ減少されて使用または分析され、およびナノ粒子の形状で使用および分析される。粗い物質を乳鉢と乳棒を用いて手で粉碎し、得られた粉末中に存在し得る粗大な凝集体を解離させて、粒子の粗い塊を排除することが理解されるべきである。バルクサイズでは、チタン酸亜鉛化合物はドーブされていない場合は白色の色合いを示し、ドーブされた場合は薄い赤色の色合いを示し、色の濃さは鉄のドーピングの程度に依存する。

20

【0188】

実施例2：粉末における吸光度の測定

積分球検出器を備えるCary 300 UV-Vis分光光度計(Agilent Technologies、米国カリフォルニア州サンタクララ)を用いて、200~800nmの波長範囲にわたる粗い粉末の吸光度相関を計算した。

【0189】

要約すると、試料の吸光度は、分光光度計の積分球検出器により集めた、粉末試料から反射された光の量を、白色表面(入射光すべてを反射する)から反射された光の量から減算することにより、定性的に推定した。試料中への光の侵入の程度および試料の散乱の程度は不明であるので、この測定は、真の量的測定ではなく、試料の吸光度プロファイルを提供する。

30

【0190】

積分球法により集められた拡散反射測定によって決定された、波長の関数としての吸光度に対する相関を示す結果を図1に示す。

【0191】

図1に、実施例1の焼結法に従って得たドーブされた(Ti:Feが0.975:0.025または0.95:0.05)またはドーブされていない(x=0)チタン酸亜鉛結晶の、適切な化学量のドーブされていない酸化亜鉛、またはドーブされていない酸化亜鉛と酸化チタンとのプレ焼結混合物と比較した吸光度を示す。

40

【0192】

図1で明らかのように、ドーブされていない酸化亜鉛は、約380nm~約400nmの範囲のUV吸光度が非常に急激な減少を示す。ドーブされていないチタン酸亜鉛に相当する酸化亜鉛と酸化チタンとのプレ焼結混合物は、約380nmでの急激な減少とともに、酸化亜鉛単体に類似した吸光度パターンを示した。そのプレ焼結されたものとは別のドーブされていないチタン酸亜鉛は、約380nmでの急激な減少に続いて、約310nm~約380nmの範囲での段階的な減少とともに、200nm~約310nmの比較的一定のUV吸光度を有するが、約380nm~約400nmの範囲でドーブされていない酸化亜鉛(またはそのプレ焼結ミックス)より高い吸光度レベルを提供する。ドーブされた

50

チタン酸亜鉛 (Ti : Fe が 0.975 : 0.025 または 0.95 : 0.05) の結晶は、約 380 nm ~ 約 400 nm の範囲で、ドーブされていない酸化亜鉛またはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶より有意に高い UV 吸光度を示し、Ti : Fe が 0.95 : 0.05 のドーブされたチタン酸亜鉛結晶の吸光度は Ti : Fe が 0.975 : 0.025 のドーブされた当量のチタン酸亜鉛結晶の吸光度より高い。

#### 【0193】

##### 実施例 3 : 結晶構造の決定

上記で調製したドーブされていないまたはドーブされた (Ti : Fe が 0.975 : 0.025) チタン酸亜鉛の結晶構造を、リガク製 TRAX - I I I X 線回折装置を用いて粉末 XRD により測定した。X 線源 (Cu 陽極) を、充填粉末試料に対して電圧 40 kV および電流 30 mA で動作させた。0.02° / ステップのステップサイズで連続検出器走査モードでデータを収集した。回折像を  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$  の範囲で収集した。結果を図 2 に示す。ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のパターンは連続線として示され、ドーブされた当量のチタン酸亜鉛結晶のパターンは点線で示されている。両方の材料について、主ピークが  $2\theta =$  約  $35^\circ$  で見られ、ドーピングはチタン酸亜鉛結晶の結晶ピーク特性に有意に影響しなかった。図に主要なものを示す。

10

#### 【0194】

##### 実施例 4 : ナノ粒子の調製

ドーブされた (Ti : Fe が 0.975 : 0.025 または 0.95 : 0.05) またはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子を、実施例 1 で得た粉碎して焼結した試料から調製した。酸化亜鉛のナノ粒子を、そのストック粉末との比較のために調整した。一般に、このような試料または原料粉末はすべて、約 5 マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) を超えるサイズの粒子を含み、以下、粗い材料と呼ぶことができる。粗い粉末を、200 g のバッチサイズを用いて 10 g (20 g) の固体充填量で Attritor 粉碎ミル (Union Process (登録商標) 製の HD - 01) 中で以下のように粉碎した。

20

#### 【0195】

すべての材料を分析スケール (XSE、Mettler Toledo) を用いて秤量した。20 g の PAA 分散剤を秤量し、約 100 ml の脱イオン水中に分散した。粗い粉末 20 g を秤量し、分散剤含有液体に導入して、分散剤対無機材料の比が 1 : 1 となるようにして、無機材料のスラリーを得た。水を加えて完全バッチサイズを 200 g とし、固形分は試料の約 10 wt % を構成した。

30

#### 【0196】

次いで、無機材料の水性スラリーを、直径 2 mm のジルコニア粉碎ビーズ 2300 g を入れたジルコニアポットに入れた。ポットを粉碎ミルに入れ、700 RPM の粉碎ミルで、25 で約 75 時間起動した。

#### 【0197】

この方法によって得られたナノ粒子の流体力学直径は、Malvern Instruments Ltd. (英国モルバーン) 製の Zen 3600 Zetasizer を使用して動的光散乱によって測定した。粉碎されたナノ粒子の試料をさらに脱イオン水で希釈し、約 0.5 wt % の固体濃度を有する懸濁液を形成した。

40

#### 【0198】

対照としての酸化亜鉛と同様に 10 ~ 1000 nm の範囲の流体力学直径を有するドーブされた (Ti : Fe が 0.975 : 0.025 および 0.95 : 0.05) およびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶粒子の数のパーセンテージを示す、代表的な結果を図 3 に示す。

#### 【0199】

図 3 には、ドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶粒子の大部分は、最大約 20 nm ~ 最大約 100 nm のサイズ範囲の流体力学直径を有することを示す。ドーブされた (Ti : Fe が 0.975 : 0.025 および 0.95 : 0.05) およびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶粒の有意なピークはそれぞれ約 40 nm だった。本明

50

細書に記載のように調製されたナノ粒子の粒径分布、すなわち集団のパーセンテージの最大流体力学直径の結果は、以下の表 1 に粒子数のパーセントで示されている。酸化亜鉛に関する情報を、参考までに提供する。

【表 1】

表 1

材料	最大流体力学直径 (nm)					
	10%	50.0%	90.0%	95.0%	97.5%	99.0%
酸化亜鉛	20.2	26.4	36.2	39.5	47.7	62.2
Zn <sub>2</sub> TiFeO <sub>4</sub> (Fe:Ti 0.025:0.975)	29.8	40.4	60.5	70.7	83.5	110
Zn <sub>2</sub> TiFeO <sub>4</sub> (Fe:Ti 0.05:0.95)	31.9	42.4	62.2	71.3	82.4	104
参考 Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	29.2	38	53.7	60.7	70.2	103

## 【0200】

上記の表から分かるように、本教示に従って製造され、サイズが縮小されたドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の少なくとも97.5%は、最大100nmの寸法を有する。

## 【0201】

実施例5：懸濁した結晶ナノ粒子の吸光度

実施例4に従って調製された、ドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子の吸光度を、石英キュベット(10mmの光路)を備えたCary 300 UV-Vis分光光度計を用いて200~800nmの波長範囲にわたって測定した。試料を無機材料を粉砕したピヒクル中で希釈し(すなわち、10wt%のPAAを含有する脱イオン水と共に)、所望の所定の固形分濃度(例えば、0.25wt%、0.5wt%、および1.0wt%)を提供した。結果を図4および図5に示す。便宜上、1の吸光度値は少なくとも約90%のUVブロッキングを示し、それに対して、2の吸光度値は99%の照射線までのブロッキングを示すことを留意すべきである。

## 【0202】

図4に、0.25wt%、0.5wt%および1wt%の3つの濃度での、ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子およびTi:Feが0.975:0.025ならびにTi:Feが0.95:0.05のドーブされたチタン酸亜鉛ナノ粒子のナノ粒子に対する200~800nm波長帯における吸光度が示されている。

## 【0203】

図に見ることができるよう、ドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、試験された濃度全て、400nmで実質的な吸光度を示す0.25%のドーブされていないチタン酸亜鉛結晶を除く全ての材料において、最大で少なくとも360nmの有意な吸光度を示す。試験範囲における吸光度は、試験濃度およびFe:Ti比においてチタン酸亜鉛濃度およびドーピングの程度が上昇するにつれて増大する。

## 【0204】

図5にそれぞれ0.5wt%の濃度におけるドーブされていないチタン酸亜鉛結晶、ドーブされた(Ti:Feが0.975:0.025または0.95:0.05)チタン酸亜鉛結晶、および対照としての酸化亜鉛の吸光度を示す。図に示すように、酸化亜鉛は約

380 nmより高い波長において微小な吸光度のレベルを示し、400 nmでは約0.26の吸光度を示す。比較のために、ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶は、400 nmで約1.3の吸光度を示し、一方でドーブされた別のチタン酸亜鉛結晶は、400 nmで少なくとも2.1の吸光度をそれぞれ示した。有機UVブロッカーベースの市販の日焼け止め剤組成物（Careline（登録商標）（ファルマジス、イスラエル）Skincare（登録商標）日焼け止め剤組成物）は簡易な比較のために含まれた。

【0205】

実施例6：走査電子顕微鏡研究

Nanolab TechnologiesのMagellan（商標）400HSEM/TEMを使用して、高分解能走査型電子顕微鏡（HR-SEM）によってドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子もまた研究した。

10

【0206】

図6Aは、ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子の画像を示し、図6Bは、Feドーブされたチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子（Ti:Fe0.95:0.05）の画像を示す。

【0207】

図に示すように、約100 nm未満、主に約70 nm未満の直径をもつステロイド形状を有する、ドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶粒子を得た。HR-SEM分析のための試料の調整時における個々の粒子の凝集に起因する大きなクラスタは代表的ではないとみなされ、液体担体のドライアウトがこのような人為的な結果を引き起こすことが知られている。懸濁液および乾燥形態で計測した際の粒子間の直径の良好な相関関係によって、最大約100 nmの少なくとも1つの寸法（例えば直径）を有する上記のナノ粒子の調製方法の適合性を確認する。

20

【0208】

実施例7：臨界波長の決定

先の実施例に従って決定された吸光度スペクトルに基づいて、0.25 wt%、0.5 wt%および1 wt%のナノ粒子濃度で測定されたすべて、ドーブされていないチタン酸亜鉛結晶について、および2つの別のFeドーブされたチタン酸亜鉛結晶（Ti:Feが0.975:0.025および0.95:0.05）について、臨界波長を計算した。0.5 wt%における酸化亜鉛のナノ粒子の懸濁液を、対照として使用した。

30

【0209】

UV防御の幅を定量するために、日焼け止め組成物の吸光度を290 nm~400 nmで積分し、到達した合計が、UV領域における日焼け止めの総吸光度の100%を規定する。積算吸光度が90%吸光度に到達した波長を「臨界波長」として決定し、これは日焼け止め防御の幅の尺度を提供した。

【0210】

臨界波長  $c$  は、以下の式に従って定義された：

【数1】

$$\int_{290}^{\lambda_c} \lg[1/T(\lambda)] d\lambda = 0.9 \cdot \int_{290}^{400} \lg[1/T(\lambda)] d\lambda$$

40

式中：

$c$  は臨界波長であり；

$T(\quad)$  は各波長に対する平均透過率であり；ならびに

$D$  は測定間の波長間隔である。

計算した臨界波長を以下の表2に示す。

50

【表 2】

表 2

無機材料	臨界波長 (nm)		
	0.25wt.%	0.5 wt.%	1wt.%
ドーブされていないチタン酸亜鉛	372	377	381
Feドーブされたチタン酸亜鉛 Ti:Fe 0.975:0.025	373	379	383
Feドーブされたチタン酸亜鉛 Ti:Fe 0.95:0.05	373	380	385
ZnO 対照	-	362	-

10

20

## 【0211】

上記の表から分かるように、臨界波長法によれば、ドーブされていないおよびFeドーブされたチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子は、0.25wt%の低い濃度で広いスペクトル保護（すなわち臨界波長が370nm以上）を提供するものとして分類される。このような結果は、より狭いスペクトル保護を示し、その臨界波長がたった362nmである、0.5wt%の濃度で試験した場合にも、類似の粒径分布を有するZnOナノ粒子を含有する対照懸濁液により達成された結果よりも優れている。

## 【0212】

実施例8：ポリマーマトリックスおよびチタン酸亜鉛結晶を含む組成物の調製

本教示および上記の実施例に従って調製されたドーブされたまたはドーブされていないチタン酸亜鉛結晶のナノ粒子は、ポリマーマトリックス内に埋め込まれまたは固定されるようにさらに加工され得る。適切な方法およびポリマーは、本明細書に完全に記載されているかのようにその全体が参照により本明細書に組み込まれる、PCT公開番号WO2017/013633の本出願人により記載されている。特に、参考文献の実施例2は、ポリマーマトリックスの調製を提供するが、実施例3は、そのようなマトリックスをナノ粒子と混合する方法、および粒子に埋め込まれたポリマーを得るためにこのような混合物をさらに加工する方法を教示する。好適なポリマーマトリックスの非限定的実施例は、ExxonMobil Chemical Company（米国）のIsopar（登録商標）（パラフィン系オイル）中に分散させたDuPont（米国）のNucrel（登録商標）（メチレン-メタクリル酸コポリマー）を含む。

30

40

## 【0213】

実施例9：木材ラッカー中のチタン酸亜鉛を含む組成物の調製

ドーブされたおよびドーブされていないチタン酸亜鉛結晶ナノ粒子を、透明な木材ラッカー（Tambour Clear Glossy Lacquer for Wood No. 8, Cat. No. 149-001）中で、全ラッカー組成物の1wt%の粒子濃度まで希釈した。得られた混合物を振幅100、15WでMisonix Sonicator tip（Misonix, Inc.）を用いて30秒間超音波処理した。超音波処理したラッカー分散液を顕微鏡スライドガラス上に約100μmの初期厚さで塗布した（厚さ100μmスパーサーおよびレベリングロッドを使用）。ラッカー被覆スライドを周囲温度（約23℃）で少なくとも12時間乾燥させ、約5μmの試料の乾燥層を得た。

50

ナノ粒子が添加されていないラッカーを対照として使用した。C a r y 3 0 0 U V - V i s 分光光度計を用いて、2 0 0 ~ 8 0 0 n m の波長範囲にわたる乾燥したラッカー層の吸光度を評価する。

【 0 2 1 4 】

本開示はその特定の実施形態と関連して記載されているが、当業者には多くの代替、改変および変形が明らかであることは明白である。したがって、添付の特許請求の範囲に含まれる全てのそのような代替、改変および変形を包含することが意図される。

【 0 2 1 5 】

本出願における任意の参考文献の引用または同定も、そのような参照が本開示の先行技術として利用可能であることを認めるものと解釈されてはならない。

10

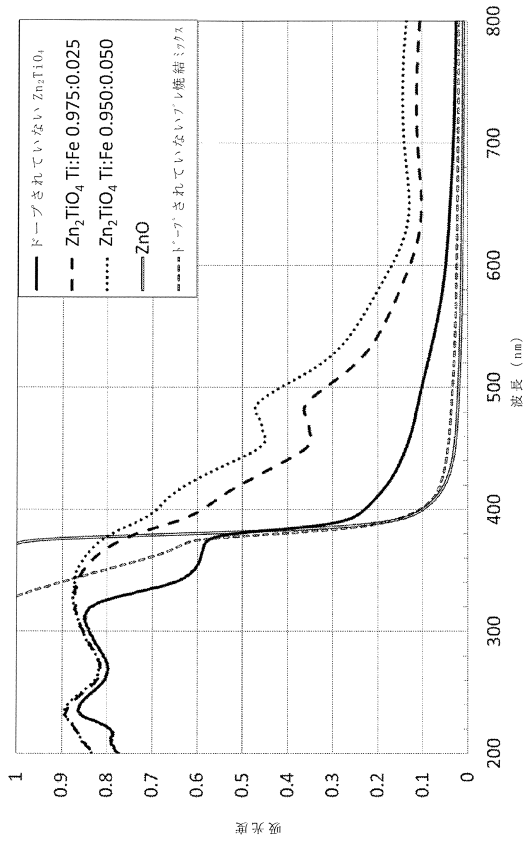
20

30

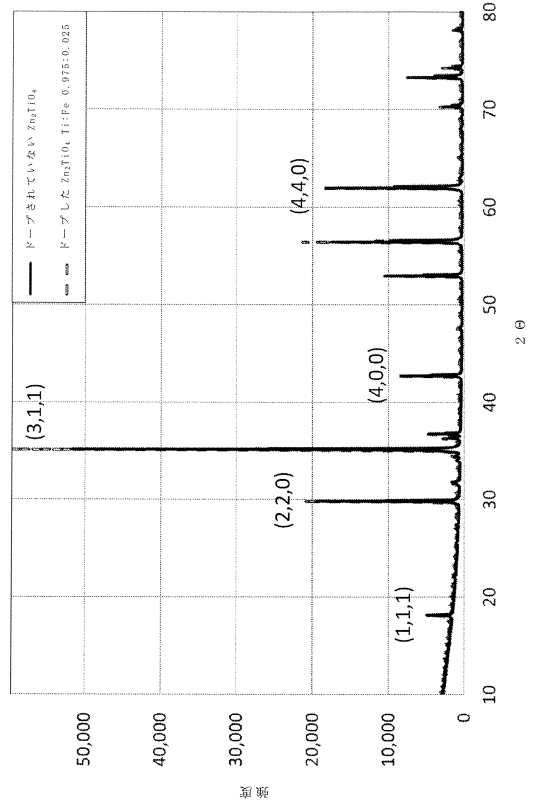
40

50

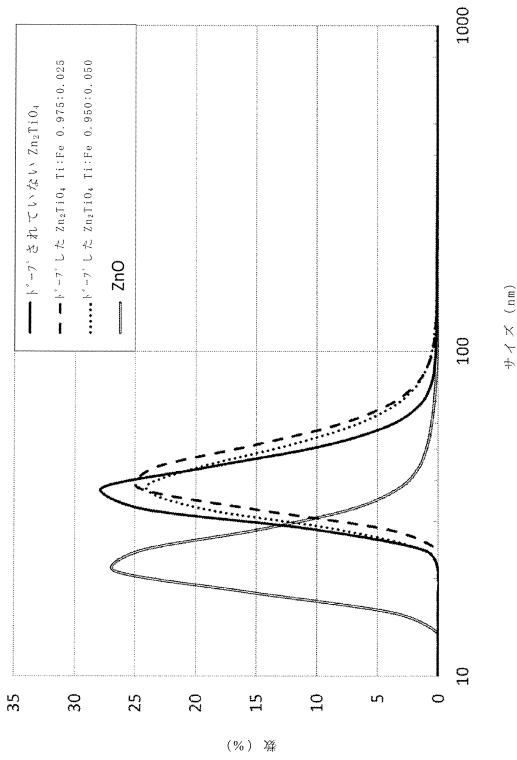
【図面】  
【図 1】



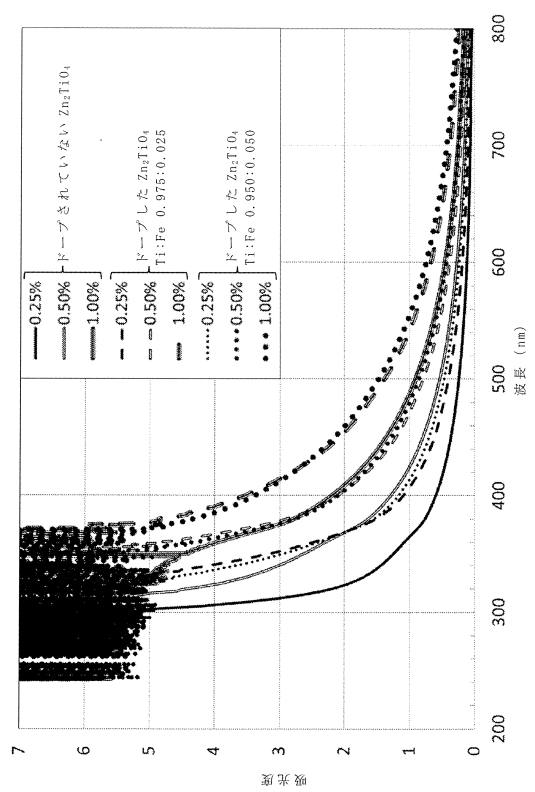
【図 2】



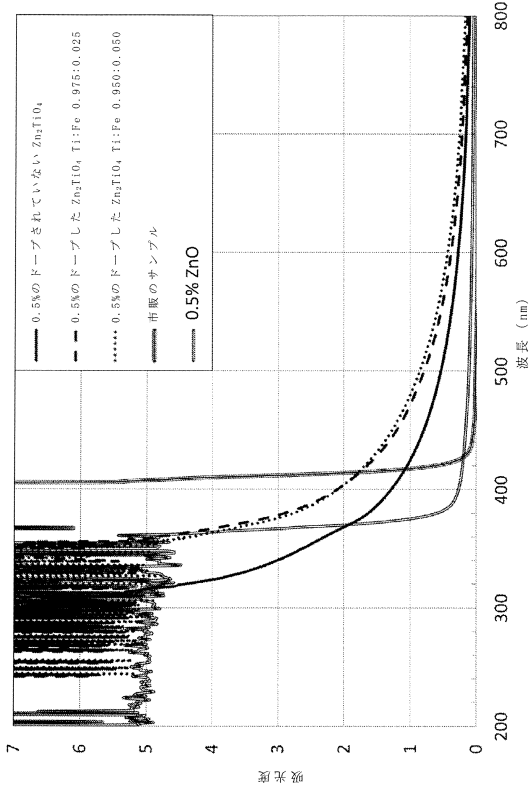
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 A 】

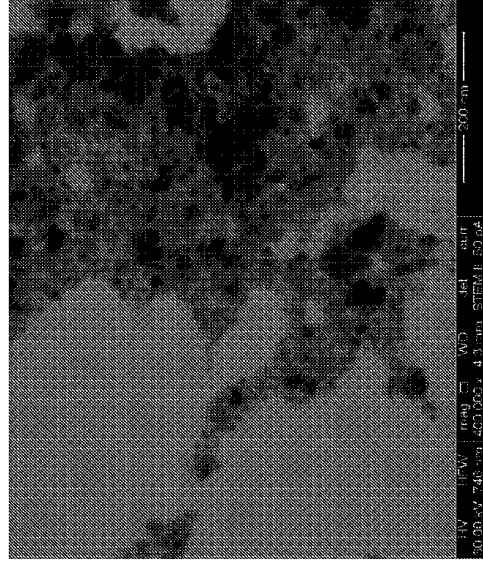


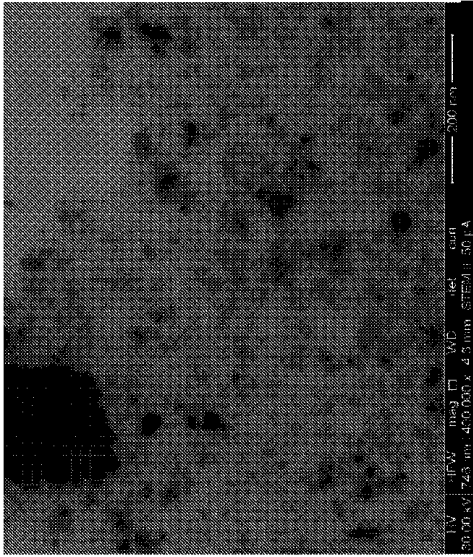
FIG. 6A

10

20

【 図 6 B 】

FIG. 6B



30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
**B 8 2 Y 5/00 (2011.01)** B 8 2 Y 5/00  
**C 0 1 G 49/00 (2006.01)** C 0 1 G 49/00 A

## リート

(72)発明者 アブラモヴィッチ, サギ  
 イスラエル国, 4 3 3 9 3 2 0 ラ'アナナ, 2 0 ハ口タス ストリート

(72)発明者 ドール, スニール  
 イスラエル国, 4 9 0 6 4 3 7 ペタク チクヴァ, 9 ヨニ ネタンヤフ ストリート

審査官 田中 雅之

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 6 6 1 7 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 3 - 1 2 6 8 1 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 1 8 4 4 3 5 ( J P , A )  
 特表平 1 0 - 5 0 4 5 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 2 1 5 5 5 4 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 5 8 0 7 2 ( U S , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 8 5 2 4 9 ( W O , A 1 )  
 JUM-SUK JANG; ET AL , ENERGY BAND STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTY  
 OF FE-DOPED ZN<sub>2</sub>TIO<sub>4</sub> MATERIAL , BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY , K  
 R , KOREAN CHEMICAL SOCIETY , 2009年12月20日 , VOL:30, NR:12 , PAGE(S):3021 - 3  
 024 , <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.12.3021>

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9  
 A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0  
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0  
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
 B 8 2 Y 5 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
 C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0  
 C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 4 4 7  
 C 0 4 B 3 5 / 4 6 - 3 5 / 5 1 5