



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111491607 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 201880078354.4  
 (22) 申请日 2018.11.21  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 111491607 A  
 (43) 申请公布日 2020.08.04  
 (30) 优先权数据  
 10-2017-0166762 2017.12.06 KR  
 10-2018-0135542 2018.11.07 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2020.06.03  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2018/014304 2018.11.21  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02019/112205 KO 2019.06.13  
 (73) 专利权人 株式会社世来秀  
 地址 韩国忠清南道天安市西北区稷山邑上  
 德路274  
 (72) 发明人 柳东善  
 (74) 专利代理机构 北京锺维联合知识产权代理  
 有限公司 11579  
 专利代理师 罗银燕

(51) Int. Cl.  
 A61K 8/35 (2006.01)  
 A61K 8/89 (2006.01)  
 A61K 8/29 (2006.01)  
 A61K 8/25 (2006.01)  
 A61K 8/27 (2006.01)  
 A61K 8/49 (2006.01)  
 A61Q 17/04 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 2010184887 A1, 2010.07.22  
 US 2012328542 A1, 2012.12.27  
 EP 0712855 A1, 1996.05.22  
 US 5643557 A, 1997.07.01  
 CN 101744733 A, 2010.06.23  
 Nurun Nahar Rabin等. "Surface  
 Modification of the ZnO Nanoparticles with  
 $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane and Study  
 of Their Photocatalytic Activity,  
 Optical Properties and Antibacterial  
 Activities". 《International Journal of  
 Chemical Reactor Engineering》. 2016, 第14卷  
 (第3期), 785-794.

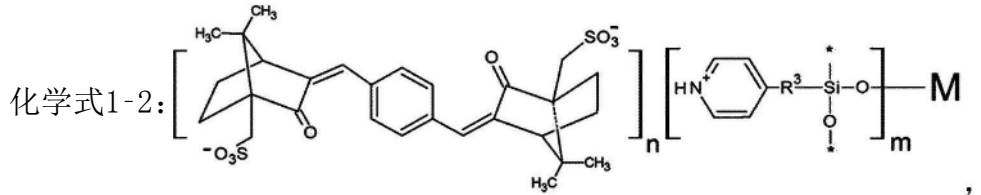
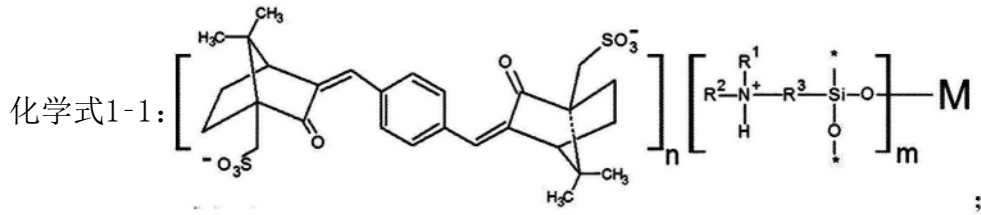
审查员 邱棋

权利要求书3页 说明书17页

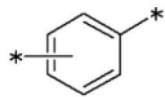
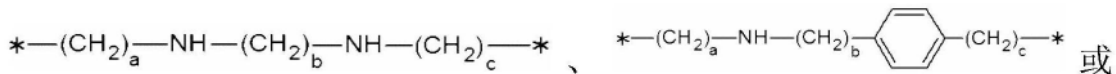
(54) 发明名称  
 有机无机复合体、其制备方法及其利用其的紫  
 外线屏蔽剂

(57) 摘要  
 本发明涉及新的有机无机复合体、其制备方  
 法及其利用其的紫外线屏蔽剂, 更具体地, 涉及互  
 相弥补有机紫外线屏蔽材料与无机紫外线屏蔽  
 材料的缺点且增大优点的新的有机无机复合体、  
 以高收率制备其的方法及其利用其的紫外线屏蔽  
 剂。

1. 一种有机无机复合体,其特征在于,  
包含由下述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物:



在上述化学式1-1及化学式1-2中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地为氢原子或C1~C5的烷基, R<sup>3</sup>为C2~C10的亚烷基、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-\*



上述a、b及c分别独立地为1~5的自然数, Si的由\*表示的部分的连接基团与选自相邻的O及C中的一种以上的相邻原子结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比为0.5:1~1.5:1, 上述M为包含选自TiO<sub>2</sub>粒子、SiO<sub>2</sub>粒子及ZnO粒子中的一种以上的无机氧化物粒子, 上述无机氧化物粒子的平均粒径为10~200nm, 通过与相邻的功能团相互结合, -(Si-O-Si-O)-键形成于无机氧化物粒子(M)的表面。

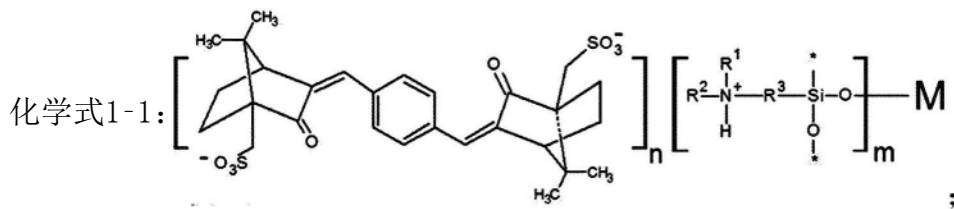
2. 根据权利要求1所述的有机无机复合体, 其特征在于, 在化学式1-1及化学式1-2中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地为氢原子或甲基, R<sup>3</sup>为C2~C5的亚烷基, 上述a、b及c分别为1~5的自然数。

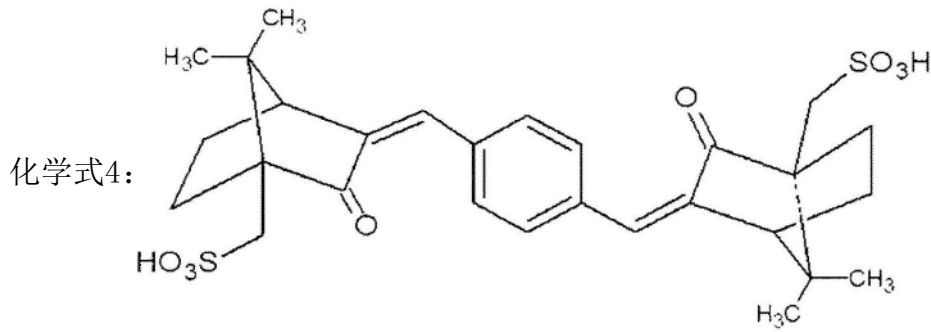
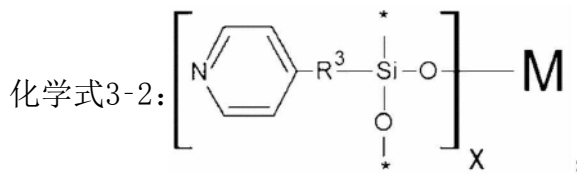
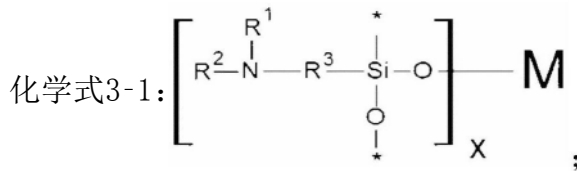
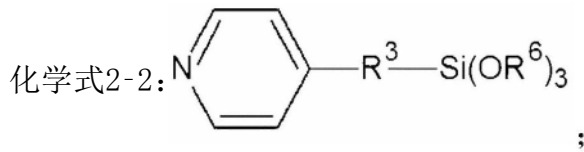
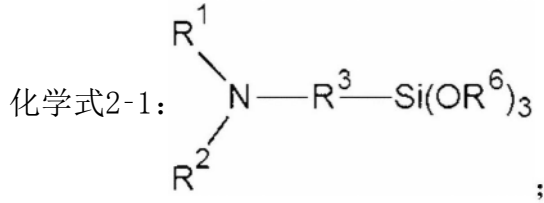
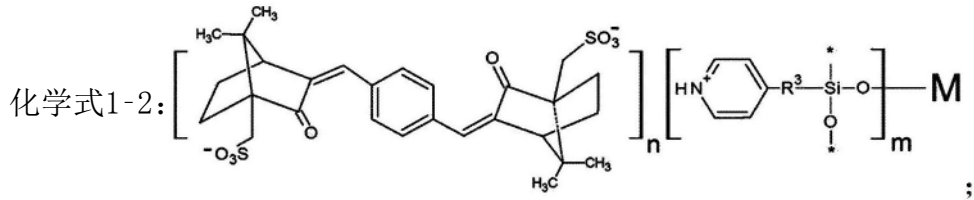
3. 一种有机无机复合体的制备方法, 其特征在于,  
执行包括下述步骤的工序:

第一步骤, 通过将无机氧化物粒子与由下述化学式2-1或化学式2-2表示的偶联剂进行反应来制备由下述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物;

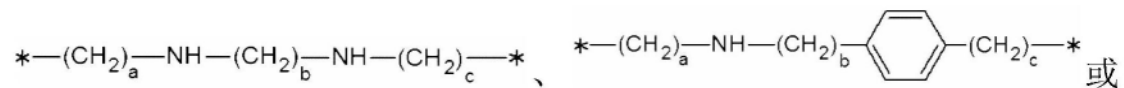
第二步骤, 在将由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物分散于pH6.8~7.2的溶剂来制备分散溶液后, 向上述分散溶液滴加包含由下述化学式4表示的化合物的水溶液至pH达到6~6.5为止, 由此制备反应溶液; 以及

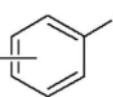
第三步骤, 在搅拌上述反应溶液并使其进行反应来制备由下述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物后, 对其进行过滤、清洗及干燥:





在上述化学式1-1至化学式4中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地为氢原子或C1~C5的烷基, R<sup>3</sup>为C2~C10的亚烷基、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-\*



\*\* R<sup>6</sup>为C1~C5的烷基、C5~C10的环烷基或苯基, 上述a、b及c分别独立地为1~5

的自然数, Si的由\*表示的部分的连接基团与选自相邻的O及C中的一种以上的相邻原子结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比为0.5:1~1.5:1, m及x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.3~1.5mmol的有理数, 上述M为包含选自TiO<sub>2</sub>粒子、SiO<sub>2</sub>粒子及ZnO粒子中的一种以上的无机氧化物粒子, 上述无机氧化物粒子的平均粒径为10~

200nm,通过与相邻的功能团相互结合,-(Si-O-Si-O)-键形成于无机氧化物粒子(M)的表面。

4.根据权利要求3所述的有机无机复合体的制备方法,其特征在于,在第一步骤中,在氩气条件下,向包含改性的无机氧化物粒子的无水甲苯溶液投入由上述化学式2表示的化合物后,回流10~20小时来进行反应,之后对反应生成物进行过滤、清洗及干燥来制备由上述化学式3表示的化合物。

5.一种紫外线屏蔽剂,其特征在于,包含根据权利要求1或2所述的有机无机复合体。

6.根据权利要求5所述的紫外线屏蔽剂,其特征在于,还包含紫外线屏蔽物质,上述紫外线屏蔽物质包含选自利沙地酯、甲酚曲唑、倍酰倍酸三油酸酯、3-(4-甲氧基苯亚甲基)樟脑、乳酸薄荷酯、二苯甲酮-3、二苯甲酮-4、二苯甲酮-8、阿伏苯宗、西诺沙酯、奥克立林、对二甲氨基苯甲酸异辛酯、对甲氧基肉桂酸异辛酯、水杨酸辛酯、乙基己基三嗪酮、对氨基苯甲酸、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、原膜散酯、甲酚曲唑三硅氧烷、苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠、双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪及甲氧基肉桂酸异戊酯中的一种以上。

## 有机无机复合体、其制备方法及其利用其的紫外线屏蔽剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合有机物及无机物的具有优秀的紫外线屏蔽效果的新的有机无机复合体、其制备方法及其利用其的紫外线屏蔽剂。

### 背景技术

[0002] 通常,在包含于太阳光的紫外线过度照射于皮肤的情况下,促进红斑形成或皮肤细胞内的黑色素生成,成为产生雀斑或瑕疵的原因,与在表皮分泌的皮脂进行反应来生成脂质过氧化物,来产生皮肤问题,在严重的情况下,还称为诱发皮肤癌的原因。根据波长,紫外线分为紫外线A(UV-A)(320~400nm)、紫外线B(UV-B)(280~320nm)、紫外线C(UV-C)(200~280nm),越接近短波长的紫外线C,能量越大,但是,大部分的短波长紫外线在大气中被吸收,直接影响人体的紫外线为紫外线A和紫外线B。

[0003] 用于防止这种紫外线引起的皮肤损伤的紫外线屏蔽剂大致分为化学紫外线屏蔽剂和物理紫外线屏蔽剂。以紫外线的化学吸收为原理的化学紫外线屏蔽剂包括肉桂酸类、水杨酸类、二苯甲酮类等的有机屏蔽剂,以紫外线的物理散射及屏蔽为原理的物理紫外线屏蔽剂包括二氧化钛、氧化锌等的无机屏蔽剂。

[0004] 在化学紫外线屏蔽剂的情况下,具有紫外线屏蔽效果优秀的优点,但是,所适用的波长范围窄,在用作化妆品组合物的过程中,黏糊且油腻,使用感不佳,能够以分子形态被皮肤吸收,具有诱发皮肤刺激的缺点。在物理紫外线屏蔽剂的情况下,相比于化学紫外线屏蔽剂,皮肤刺激相对低,具有妆感重且泛白的缺点。

[0005] 为了弥补上述化学紫外线屏蔽剂和物理紫外线屏蔽剂的缺点,进行了与紫外线屏蔽剂有关的多种研究。第一种方法为大部分以适当的比例混合化学紫外线屏蔽剂与物理紫外线屏蔽剂的形态适用于当前的紫外线屏蔽用产品,依然存在上述的根本缺点。第二种方法为在作为无机屏蔽剂的二氧化钛表面或粒子内部包含无机物或高分子粒子、有机紫外线屏蔽剂的形态,在皮肤安全性方面进行了弥补,但是,具有制备过程复杂且紫外线屏蔽效率不高的缺点。第三种方法为将如二氧化钛或氧化锌的无机物制备为超细粒子来弥补现有的无机屏蔽剂的缺点并具有高效率的屏蔽效果的形态。但是,无法完全消除泛白现象,粒子大小越小,在皮肤渗透性方面具有缺点。

[0006] 最近,为了弥补化学有机屏蔽剂和物理无机屏蔽剂的缺点,积极进行与有机-无机混合类型的复合体有关的研究,但是,未解决以上所说明的现有化学或物理紫外线屏蔽剂的缺点,具有生产率、长期稳定性等降低的问题。

[0007] 当制备有机-无机混合类型复合体时使用的化学式4的有机化合物具有优秀的紫外线屏蔽效果,但为强酸(pH:0.9~1.0)物质,因此,为了用作化妆品原料,必须利用碱性物质中和来使用,由此,在L公司中,作为中和物质对多种碱性物质进行了测试,目前,在制备化妆品的过程中仅使用三乙醇胺,三乙醇胺为诱发皮肤过敏的物质,在化妆品中的使用量正在逐渐减少。

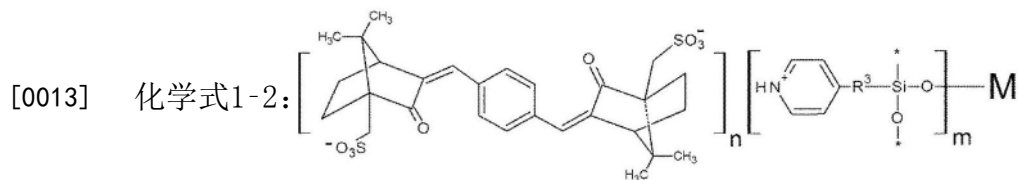
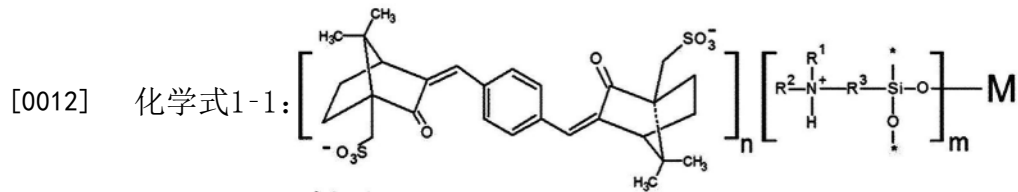
## 发明内容

[0008] 技术问题

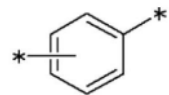
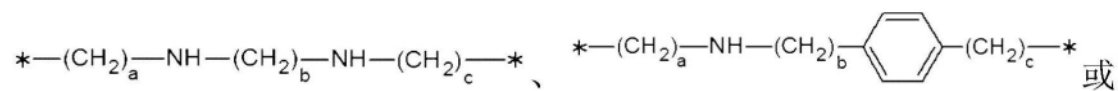
[0009] 由此,本发明人为了解决如上所述的现有的化学、物理紫外线屏蔽剂的问题而努力的结果,发现有效地将用作紫外线屏蔽剂的无机粒子与具有紫外线屏蔽效果的有机物质结合的新的有机无机复合体及有效地制备其的方法,从而完成了本发明。即,本发明提供具有优秀的紫外线屏蔽效果的新的有机无机复合体、其制备方法及利用其的紫外线屏蔽剂。

[0010] 技术方案

[0011] 在用于解决上述问题的本发明中,新的有机无机复合体包含由下述化学式1表示的化合物。

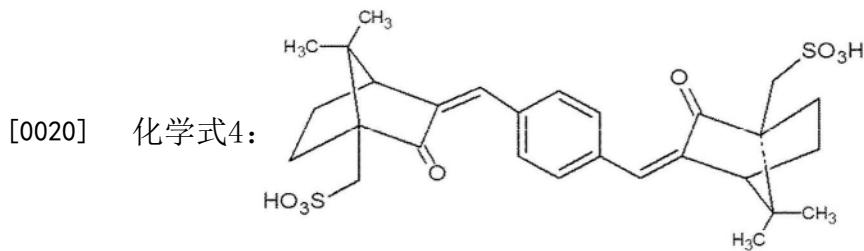
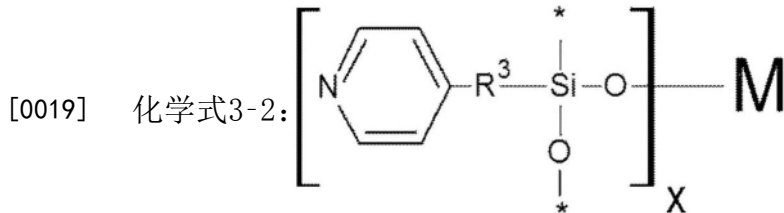
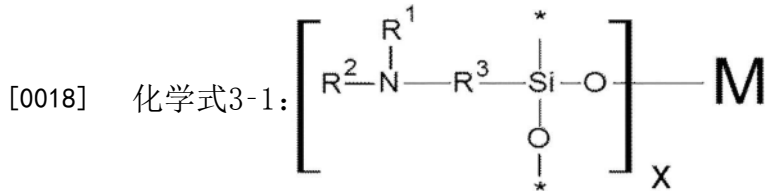
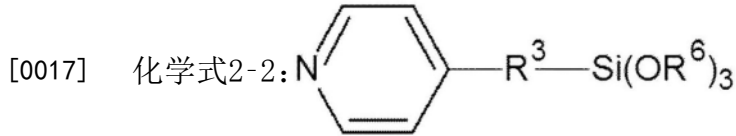
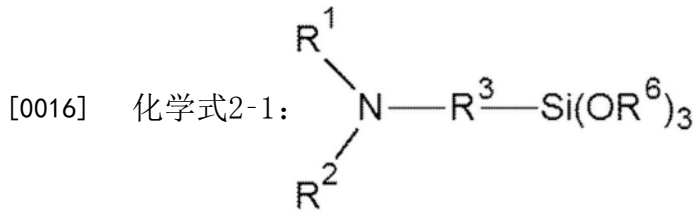


[0014] 在上述化学式1-1及化学式1-2中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地为氢原子或C1~C5的烷基, $R^3$ 为C2~C10的亚烷基、 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b*$ 、

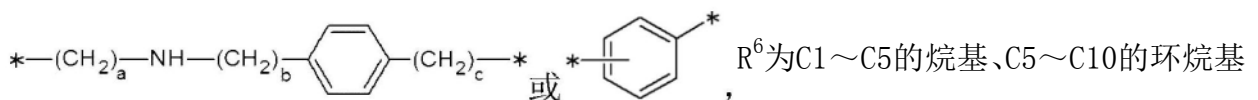


上述a、b及c分别独立地为1~10的自然数, Si的由\*表示部分的连接基团与选自相邻的O及C中的一种以上的相邻原子结合, O由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比为0.5:1~1.5:1, 上述M为包含选自 $TiO_2$ 粒子、 $SiO_2$ 粒子及ZnO粒子中的一种以上的无机氧化物粒子。

[0015] 本发明的另一目的涉及上述有机无机复合体的制备方法,可执行包括下述步骤的工序来制备有机无机复合体:第一步骤,通过将无机氧化物粒子与由下述化学式2-1或化学式2-2表示的偶联剂进行反应来制备由下述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物;第二步骤,在将由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物分散于pH6.8~7.2的溶剂来制备分散溶液后,向上述分散液滴加白碱由下述化学式4表示的化合物的水溶液至pH达到6~6.5为止,由此制备反应溶液;以及第三步骤,在搅拌上述反应溶液并使其进行反应来制备由上述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物后,对其进行过滤、清洗及干燥。



[0021] 在上述化学式1-1至化学式4中,  $R^1$  及  $R^2$  分别独立地为氢原子或  $C1 \sim C5$  的烷基,  $R^3$  为  $C2 \sim C10$  的烷基、 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b*$ 、 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b-NH-(CH_2)_c*$ 、



或苯基, 上述  $a$ 、 $b$  及  $c$  分别独立地为  $1 \sim 10$  的自然数,  $Si$  的由  $*$  表示的部分的连接基团与选自相邻的  $O$  及  $C$  中的一种以上的相邻原子结合,  $O$  的由  $*$  表示的部分的连接基团与相邻的  $Si$  结合, 上述  $n$  与  $m$  的摩尔比为  $0.5:1 \sim 1.5:1$ ,  $m$  及  $x$  为摩尔数, 为每  $1g$  重量的  $M$  满足  $0.3 \sim 1.5mmol$  的有理数, 上述  $M$  为包含选自  $TiO_2$  粒子、 $SiO_2$  粒子及  $ZnO$  粒子中高的一种以上的无机氧化物粒子。

[0022] 并且, 本发明提供包含通过以上说明的方法制备的有机无机复合体的紫外线屏蔽剂。

[0023] 发明的效果

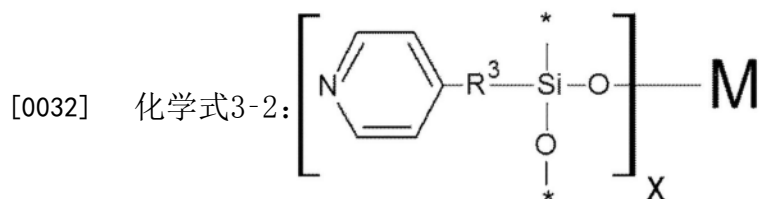
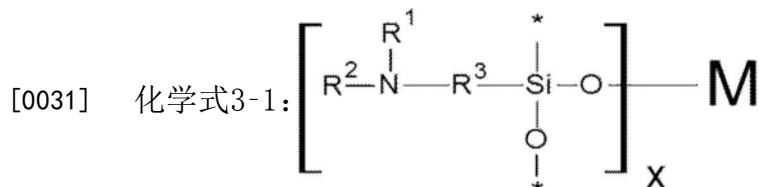
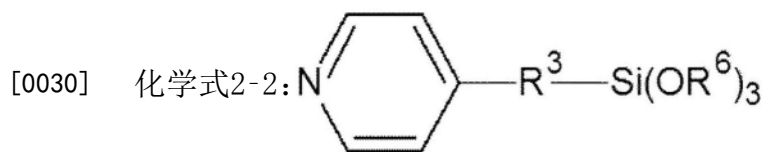
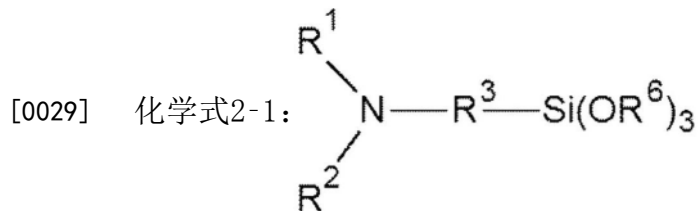
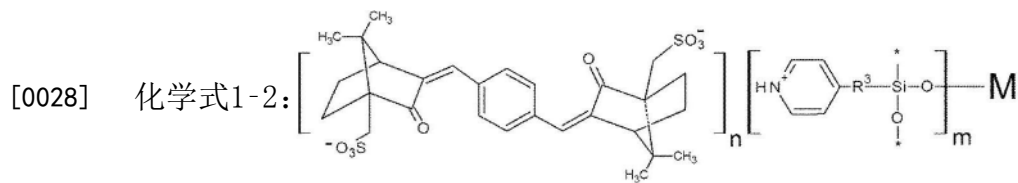
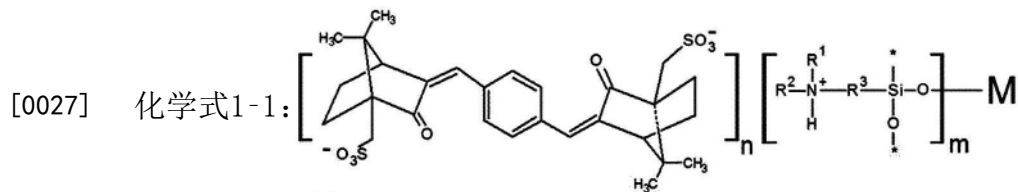
[0024] 本发明的有机无机复合体具有优秀的稳定性, 可以屏蔽宽波长的紫外线(紫外线A、紫外线B), 几乎没有透皮特性或透皮特性很低, 可提供几乎没有皮肤副作用、光毒性的紫外线屏蔽剂。并且, 本发明的有机无机复合体制备方法能够以高收率制备具有如上所述的

效果地有机无机复合体,这种本发明的紫外线屏蔽剂具有当适用于化妆品时无需进行中和工序的优点。

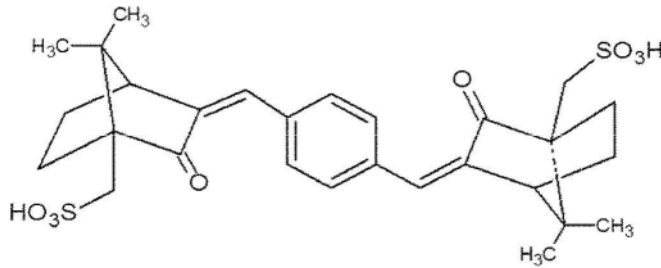
### 具体实施方式

[0025] 以下,通过本发明的有机无机复合体制备方法更加具体地说明本发明。

[0026] 本发明的有机无机复合体可通过包括下述步骤的工序制备:第一步骤,通过将无机氧化物粒子与由下述化学式2-1或化学式2-2表示的偶联剂进行反应来制备由下述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物;第二步骤,在将由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物分散于pH6.8~7.2的溶剂来制备分散溶液后,向上述分散溶液滴加包含由下述化学式4表示的化合物的水溶液至pH达到6~6.5为止,由此制备反应溶液;以及第三步骤,在搅拌上述反应溶液并使其进行反应来制备由下述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物,对其进行过滤、清洗及干燥。

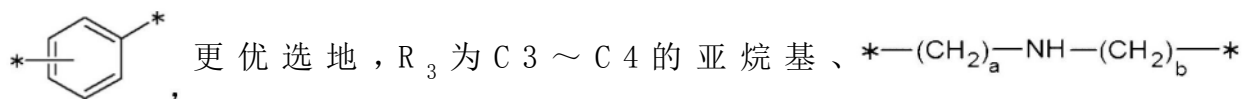
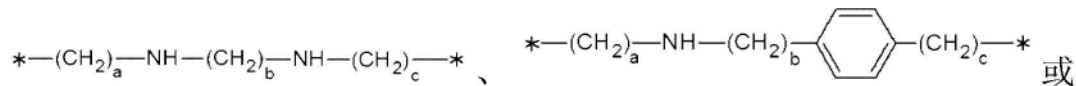
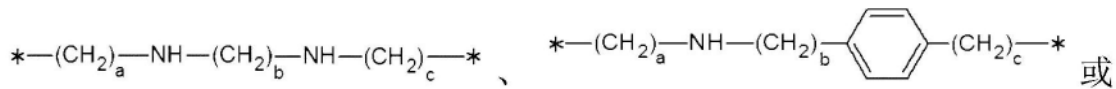


[0033] 化学式4:



[0034] 在上述化学式1-1至化学式4中,  $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地为氢原子或C1~C5的烷基, 优选地,  $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地为氢原子或C1~C3的烷基, 更优选地,  $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地为氢原子或甲基。

[0035] 并且,  $R_3$ 为C2~C10的亚烷基、 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b*$ 、



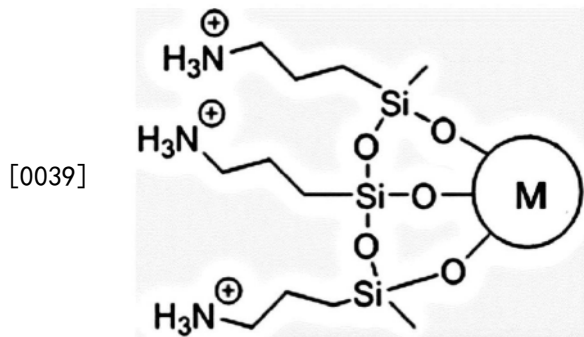
或 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b-NH-(CH_2)_c*$ 。并且, 上述a、b及c分别独立地为1~10的自然数,

优选地, 上述a、b及c分别独立地为1~5的自然数。

[0036] 并且, 在化学式2-1或化学式2-2中, 上述 $R^6$ 为C1~C5的烷基、C5~C10的环烷基或苯基, 优选地,  $R^6$ 为C1~C5的烷基或C5~C10的环烷基, 更优选地,  $R^6$ 为C2~C5的直链烷基。

[0037] 并且, 在上述化学式1-1至化学式4中, 上述Si由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 例如, 以如下述化学式5的形态与无机氧化物粒子(M)的表面键合-(Si-O-Si-O)-, 由此与相邻的功能团相互结合。

[0038] 化学式5



[0040] 并且, 在上述化学式1-1至化学式4中, 上述n与m的摩尔比为0.5:1~1.5:1, m和/或x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.3~1.5mmol的有理数, 优选地, 为每1g重量的M满足0.3~1.0mmol的有理数。

[0041] 并且,在上述化学式1-1至化学式4中,上述M为包含选自TiO<sub>2</sub>粒子、SiO<sub>2</sub>粒子及ZnO粒子中的一种以上的无机氧化物粒子。

[0042] 在本发明的制备方法中,第一步骤的无机氧化物粒子可使用该领域中使用的常规无机氧化物,优选地,为了去除表面水分并提高与偶联剂的反应性,可使用经干燥及改性处理的无机氧化物。更具体的说明如下,即,在100~130℃的温度条件下,对无机氧化物粒子进行1小时~3小时的干燥,优选地,在100~120℃的温度条件下,对无机氧化物粒子进行1.5小时~2.5小时的干燥。之后,在氩气条件下,向无水甲苯投入所干燥的无机氧化物粒子并搅拌30分钟~2小时来进行改性处理,优选地,可搅拌50分钟~1.5小时来进行改性处理。在此情况下,无机氧化物粒子的使用量如下,即,每20ml的无水甲苯可使用1~4g的无机氧化物粒子,优选地,每20ml的无水甲苯可使用1.5~3g的无机氧化物粒子,更优选地,每20ml的无水甲苯可使用1.5~2.5g的无机氧化物粒子。在此情况下,若无机氧化物粒子的使用量小于1g,则具有在一工序中生产量过少的问题,若无机氧化物粒子的使用量小于大于4g,则无法顺畅地搅拌,由此可具有与由化学式2表示的化合物的反应性降低的问题。

[0043] 并且,上述无机氧化物与化学式1-1、化学式1-2、化学式3-1及化学式3-2的M相应,可使用在该英语用作紫外线屏蔽成分的常规无机氧化物,优选地,可包含选自TiO<sub>2</sub>粒子、SiO<sub>2</sub>粒子及ZnO粒子中的1种或2种以上。并且,使用平均粒径为10~200nm的上述无机氧化物粒子为好,更优选地,使用平均粒径为10~80nm的ZnO粒子及TiO<sub>2</sub>粒子为好,使用平均粒径为80~150nm的SiO<sub>2</sub>粒子为好。在此情况下,若无机氧化物粒子的平均粒径大于200nm,则紫外线屏蔽能力降低,若使用过多,则具有产生泛白现象的问题。

[0044] 并且,作为第一步骤的制备由上述化学式3表示的化合物的工序,在氩气条件下,在向包含上述无机氧化物粒子的无水甲苯溶液投入由上述化学式2-1或化学式2-2表示的化合物后,通过回流(reflux)10~20小时,优选地,回流12~18小时来进行反应,之后,对反应生成物进行过滤、清洗及干燥,由此,可获取由化学式3表示的化合物。

[0045] 第一步骤的由上述化学式2-1或化学式2-2表示的化合物起到偶联剂作用,通过与在无机氧化物表面结合的氢氧基(-OH)进行反应来与无机氧化物表面结合,由此将由化学式3-1或化学式3-2表示的化合物作为反应生成物来生成。

[0046] 第一步骤的上述过滤可通过在该领域使用的常规方法进行,上述清洗也可通过在该领域使用的常规方法进行,优选地,可多次反复处理通过利用甲苯过滤而获取的反应生成物来进行清洗。并且,干燥也可通过在该领域使用的常规方法进行,如优选的一例,可对所清洗的反应生成物充分进行4~6小时的真空干燥来去除甲苯,由此执行干燥。

[0047] 接着,第二步骤为制备将由化学式3-1或化学式3-2表示的化合物与由化学式4表示的化合物进行反应来获取的反应生成物的步骤,向pH6.8~7.2的溶剂投入由化学式3表示的化合物,优选地,向pH6.9~7.1的溶剂投入由化学式3表示的化合物,之后,慢慢地进行30分钟~1.5小时的搅拌,由此将由化学式3表示的化合物分散于溶剂来制备分散溶液。在此情况下,上述溶剂可使用蒸馏水。

[0048] 并且,上述分散溶液可通过如下方式制备,即,向每50ml的上述溶剂投入5~17g的由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物,优选地,向每50ml的上述溶剂投入5~14g的由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物,更优选地,向每50ml的上述溶剂投入5.5~12g的由上述化学式3-1或化学式3-2表示的化合物,若溶剂中的化合物使用量小于5g,则具

有最终反应生成物收率差的问题,若溶剂中的化合物使用量大于17g,则具有如下问题,即,无法顺畅地进行搅拌,在底部结块,与由化学式4表示的化合物的反应慢。

[0049] 并且,在缓慢搅拌上述分散溶液的同时向分散溶液滴加包含由化学式4表示的化合物的水溶液,直到所滴加的上述水溶液与分散溶液混合的混合溶液的pH成为6~6.5为止,优选地,成为pH6~6.3为止进行滴加。在此情况下,若仅以pH大于6.5的水平进行滴加,则生成与化学式4的化合物反应较少的反应生成物,可具有存在过量的胺且紫外线屏蔽指数降低的问题,若滴加至pH小于6的程度,则可具有化学式4的化合物的酸成分无法完全中和的问题。

[0050] 并且,包含由上述化学式4表示的化合物的水溶液可包含30重量百分比~40重量百分比的由化学式4表示的化合物及余量的水,优选地,可包含30重量百分比~35重量百分比的由化学式4表示的化合物及余量的水,更优选地,可包含32.6重量百分比~35.1重量百分比的由化学式4表示的化合物及余量的水。在此情况下,在食品医药品安全厅告示,上述水溶液中包含32.6重量百分比~35.1重量百分比的由化学式4表示的化合物。

[0051] 并且,在包含由上述化学式4表示的化合物的水溶液的总滴加量中,相对于100重量份的步骤中由化学式3表示的化合物,可滴加20重量份~90重量份的包含由化学式4表示的化合物的水溶液,优选地,可滴加25重量份~85重量份的包含由化学式4表示的化合物的水溶液,更优选地,可滴加30重量份~78重量份的包含由化学式4表示的化合物的水溶液。

[0052] 接着,第三步骤为如下的工序,即,对第二步骤中的向分散溶液滴加包含由化学式4表示的化合物的水溶液的混合溶液还进行4小时~6小时的搅拌,由此制备由化学式3表示的化合物与由化学式4表示的化合物进行反应的反应生成物。上述反应生成物为由上述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物。通过该领域使用的常规方法对通过上述方式制备的反应生成物进行过滤、清洗及干燥,从而能够以非常高的收率制备本发明的有机无机复合体。在所制备的有机无机复合体中,每1g的由化学式3-1或化学式3-2表示的化合物与0.10~0.35g的由化学式4表示的化合物结合,优选地,每1g的由化学式3-1或化学式3-2表示的化合物与0.10~0.30g左右的由化学式4表示的化合物结合。

[0053] 通过上述方法制备的本发明的有机无机复合体包含由上述化学式1-1或化学式1-2表示的化合物,这种本发明的有机无机复合体可用作紫外线屏蔽剂的材料。

[0054] 并且,本发明的有机无机复合体与现有普及的紫外线屏蔽成分的相容性优秀,还可与包含选自利沙地酯、甲酚曲唑、樟酰樟酸三油酸酯、3-(4-甲氧基苯亚甲基)樟脑、乳酸薄荷酯、二苯甲酮-3、二苯甲酮-4、二苯甲酮-8、阿伏苯宗、西诺沙酯、奥克立林、对二甲氨基苯甲酸异辛酯、对甲氧基肉桂酸异辛酯、水杨酸辛酯、乙基己基三嗪酮、对氨基苯甲酸、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、原膜散酯、甲酚曲唑三硅氧烷、苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠、双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪及甲氧基肉桂酸异戊酯中的一种以上的紫外线屏蔽物质混合来使用。

[0055] 这种紫外线屏蔽剂不仅可适用于水包油(O/W,oil in water)防晒霜、油包水(W/O,water in oil)防晒霜,还可适用于功能性化妆品组合的组成成分来适用于化妆水类、霜类、粉类、粉底液类、妆前乳类、洗发精类等的多种剂型的化妆品,具体地,可适用为乳状、霜状、膏状、粉状、固体状等多种性质,可使用常规的化妆品组合物的制备方法。

[0056] 以下,参照优选实施例详细说明本发明,使得本发明所属技术领域的普通技术人

员容易实施本发明。但是,本发明可由多种不同形态体现,并不限定于此说明的实施例。

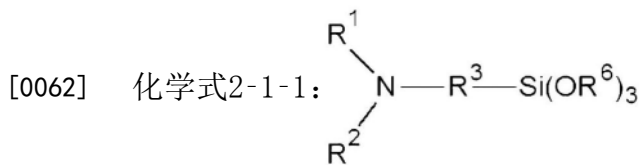
[0057] 实施例

[0058] 实施例1:制备有机无机(ZnO)复合体

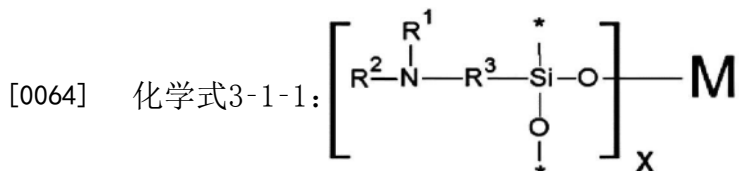
[0059] (1) 制备由化学式3-1-1表示的化合物

[0060] 在110℃的温度条件下的真空干燥机中,对2g的平均粒径为15~35nm的氧化锌粒子(ZnO)进行2小时的干燥,之后,在氩气条件下,向200ml的无水甲苯投入后搅拌1小时,由此准备了氧化锌粒子。

[0061] 接着,向包含上述氧化锌粒子的无水甲苯溶液投入1ml的由下述化学式2-1-1表示的化合物,之后,在氩气条件下,回流15小时来进行反应。并且,进行过滤并利用甲苯进行清洗来去除未反应成分,之后,对反应生成物进行5小时的真空干燥来去除甲苯,由此制备由下述化学式3-1-1表示的化合物。



[0063] 在上述化学式2-1-1中, $\text{R}^3$ 为丙基, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 为氢原子, $\text{R}^6$ 为甲基。



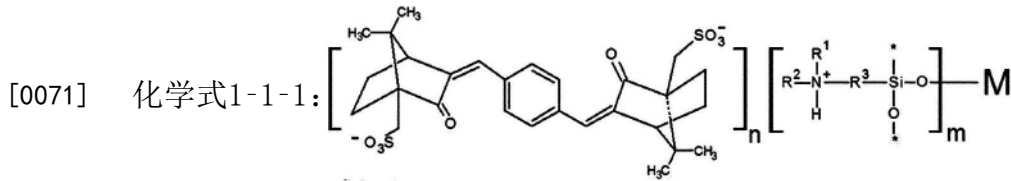
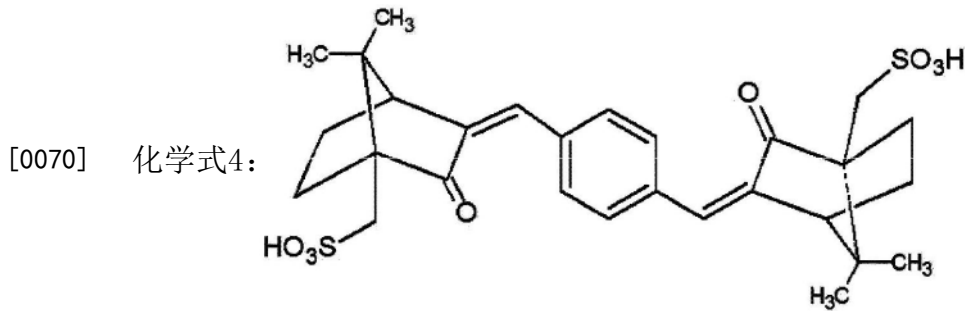
[0065] 在上述化学式3-1-1中, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 为氢原子, $\text{R}^3$ 为丙基,M为氧化锌粒子,x为每1g重量的M量满足0.8~1mmol的有理数。

[0066] (2) 制备由化学式1-1-1表示的化合物

[0067] 之后,向50ml的pH6.9~7.0的蒸馏水投入10g的由上述化学式3-1-1表示的化合物,之后,搅拌1小时,由此制备分散溶液。

[0068] 并且,向上述分散溶液缓慢滴加以33.5重量百分比的浓度包含由下述化学式4表示的化合物的水溶液,直到上述混合溶液的pH成为6.2~6.3为止进行滴加,包含由化学式4表示的化合物的水溶液的滴加量为7.46g。

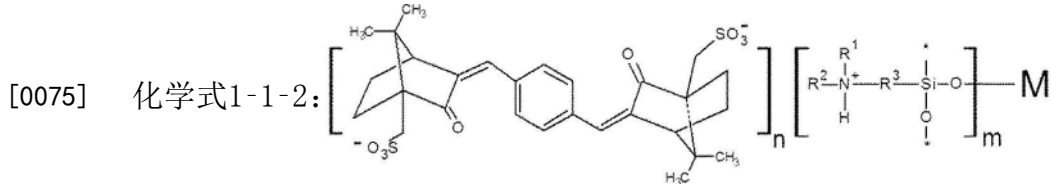
[0069] 接着,对所滴加的溶液(反应溶液)进行5小时的搅拌后,进行过滤拉去除未反应物质,之后,利用醇对所过滤的反应生成物进行清洗,在50℃的温度条件下,进行真空干燥,由此获取了17.45g的作为由下述化学式1-1-1表示的有机无机复合体的浅黄色粉。在所制备的有机无机复合体中,化学式3-1与化学式4的结合比例如下,即,每1g的由化学式3-1表示的化合物与约0.25g的由化学式4表示的化合物结合。



[0072] 在上述化学式1-1-1中,  $R^1$ 、 $R^2$ 为氢原子,  $R^3$ 为丙基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m及x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.8~1mmol的有理数, 上述M为ZnO粒子。

[0073] 实施例2:制备有机无机(二氧化钛( $TiO_2$ ))复合体

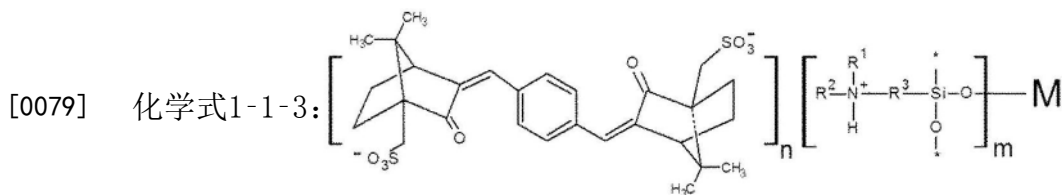
[0074] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合体, 代替ZnO粒子, 通过使用平均粒径为15~35nm的 $TiO_2$ 粒子来制备包含由下述化学式1-1-2表示的化合物的有机无机复合体。在所制备的有机无机复合体中, 化学式3-1-1与化学式4的结合比例如下, 即, 每1g的由化学式3-1-1表示的化合物与约0.13g的由化学式4表示的化合物结合。



[0076] 在上述化学式1-1-2中,  $R^1$ 、 $R^2$ 为氢原子,  $R^3$ 为丙基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.4~0.5mmol的有理数, 上述M为 $TiO_2$ 粒子。

[0077] 实施例3:制备有机无机( $SiO_2$ )复合体

[0078] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合体, 代替ZnO粒子, 通过使用平均粒径为100~150nm的 $SiO_2$ 粒子来制备包含由下述化学式1-1-3表示的化合物的有机无机复合体。在所制备的有机无机复合体中, 化学式3-1-1与化学式4的结合比例如下, 即, 每1g的由化学式3-1-1表示的化合物与约0.25g的由化学式4表示的化合物结合。

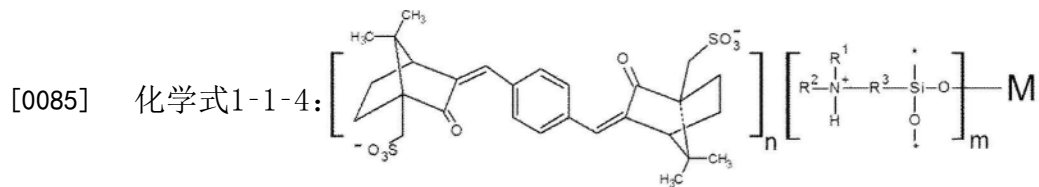
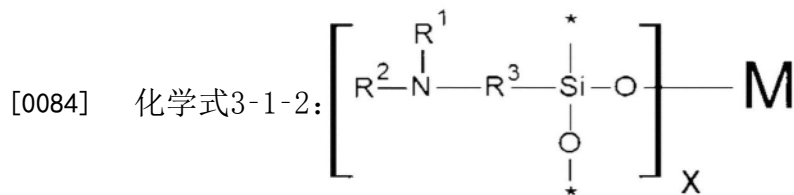
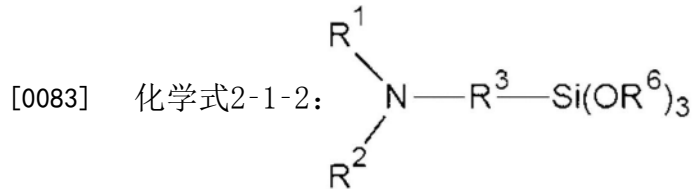


[0080] 在上述化学式1-1-3中,  $R^1$ 、 $R^2$ 为氢原子,  $R^3$ 为丙基, Si的由\*表示的部分的连接基

团与相邻的O和/或C结合，O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合，上述n与m的摩尔比大约为0.5:1，m为摩尔数，为每1g重量的M满足0.8~1mmol的有理数，上述M为SiO<sub>2</sub>粒子。

[0081] 实施例4

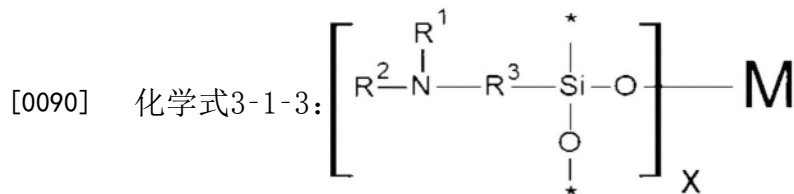
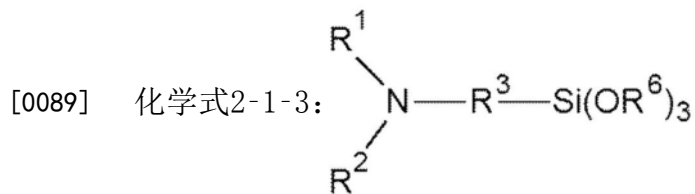
[0082] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂，在实施例4中，通过利用由下述化学式2-1-2表示的化合物制备由化学式3-1-2表示的化合物，之后，利用其来制备由化学式1-1-4表示的有机无机(ZnO)复合体。

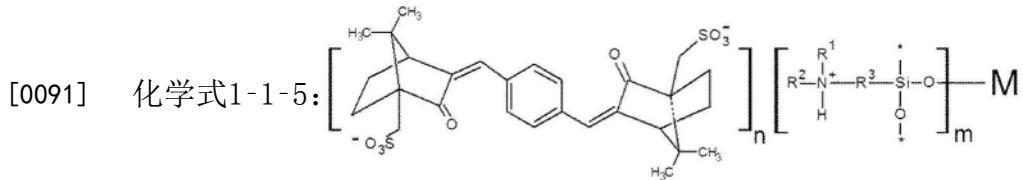


[0086] 在上述化学式2-1-2、化学式3-1-2及化学式1-1-4中，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>为氢原子，R<sup>3</sup>为-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-，R<sup>6</sup>为甲基(-CH<sub>3</sub>)，Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合，O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合，上述n与m的摩尔比大约为0.5:1，m为摩尔数，为每1g重量的M满足0.8~1mmol的有理数，上述M为ZnO粒子。

[0087] 实施例5

[0088] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂，在实施例5中，通过利用由下述化学式2-1-3表示的化合物制备由化学式3-1-3表示的化合物，之后，利用其来制备由化学式1-1-5表示的有机无机(ZnO)复合体。

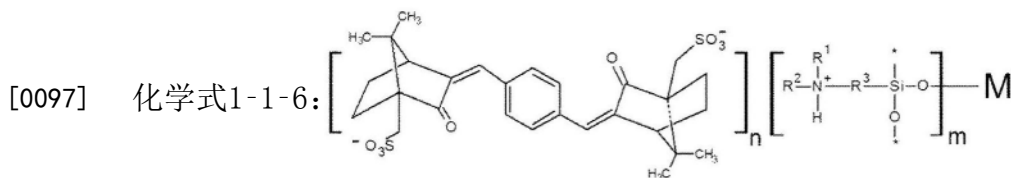
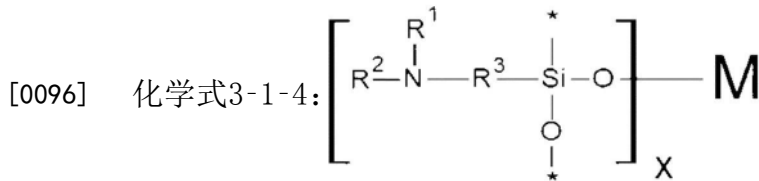
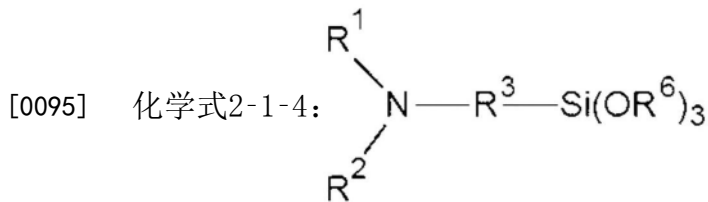




[0092] 在上述化学式2-1-3、化学式3-1-3及化学式1-1-5中,  $R^1$ 及 $R^2$ 为氢原子,  $R_3$ 为  $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b*$ ,  $R_6$ 为甲基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m及x为摩尔数为每1g重量的M满足0.3~0.5mmol的有理数, 上述M为ZnO粒子。

[0093] 实施例6

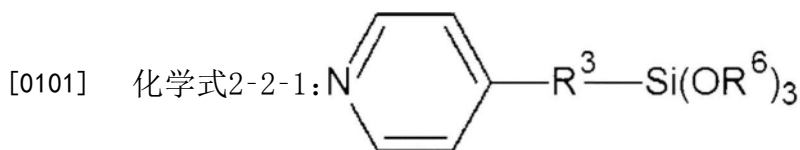
[0094] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂, 在实施例6中, 通过利用由下述化学式2-1-4表示的化合物制备由化学式3-1-4表示的化合物, 之后, 利用其来制备由化学式1-1-6表示的有机无机 (ZnO) 复合体。

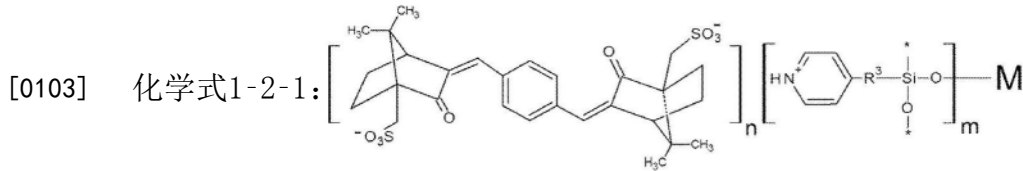
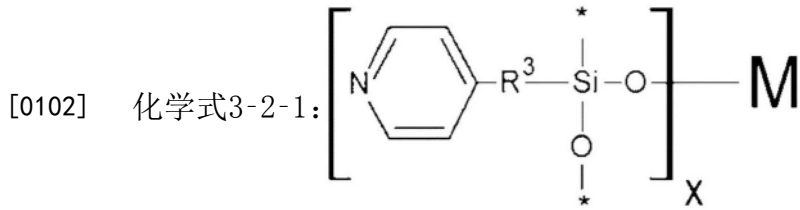


[0098] 在上述化学式2-1-4、化学式3-1-4及化学式1-1-6中,  $R^1$ 及 $R^2$ 为氢原子,  $R^3$ 为  $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b-C_6H_4-(CH_2)_c*$ ,  $R^6$ 为甲基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m及x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.3~0.5mmol的有理数, 上述M为ZnO粒子。

[0099] 实施例7

[0100] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂, 在实施例7中, 通过利用由下述化学式2-2-1表示的化合物来制备由化学式3-2-1表示的化合物, 之后, 利用其来制备由化学式1-2-1表示的有机无机 (ZnO) 复合体。

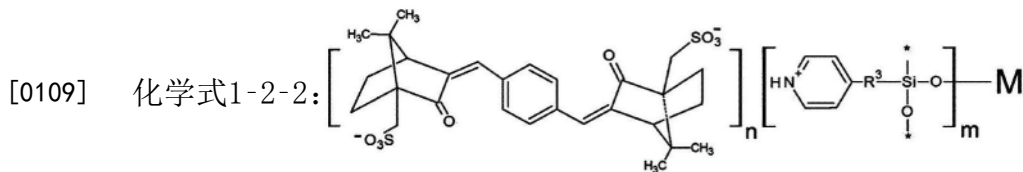
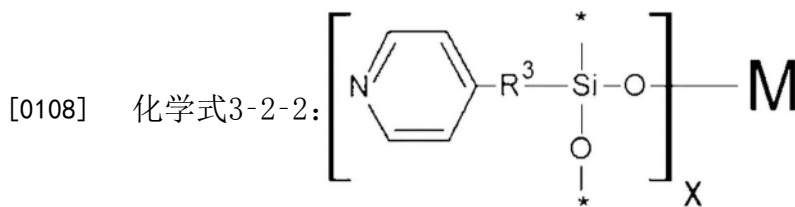
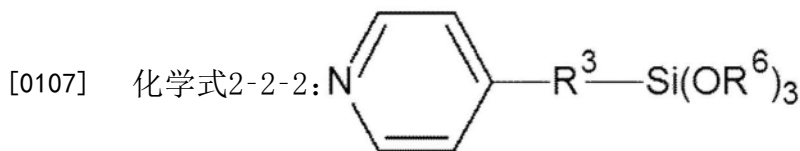




[0104] 在上述化学式2-2-1、化学式3-2-1及化学式1-2-1中,  $R^3$ 为丙烯基,  $R^6$ 为甲基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m及x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.3~0.5mmol的有理数, 上述M为ZnO粒子。

[0105] 实施例8

[0106] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂, 在实施例8中, 通过利用由下述化学式2-2-2表示的化合物制备由化学式3-2-2表示的化合物, 之后, 利用其来制备由化学式1-2-2表示的有机无机(ZnO)复合体。



[0110] 在上述化学式2-2-1、化学式3-2-1及化学式1-2-1中,  $R^3$ 为 $*(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b*$ ,  $R_6$ 为甲基, Si的由\*表示的部分的连接基团与相邻的O和/或C结合, O的由\*表示的部分的连接基团与相邻的Si结合, 上述n与m的摩尔比大约为0.5:1, m及x为摩尔数, 为每1g重量的M满足0.4~0.6mmol的有理数, 上述M为ZnO粒子。

[0111] 比较例1

[0112] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂, 在比较例1中, 通过利用由下述化学式2-1-5表示的化合物制备由化学式3-1-5表示的化合物, 之后, 利用其来制备由化学式1-1-7表示的有机无机(ZnO)复合体。



[0123] 比较例3

[0124] 通过与上述实施例1相同的方法制备有机无机复合剂,在比较例3中,代替平均粒径为15~35nm的氧化锌粒子,通过使用平均粒径为220~230nm的ZnO粒子来制备有机无机复合体。

[0125] 制备例1及比较制备例1:制备水包油防晒霜

[0126] 将在实施例1中制备的有机无机复合体用作紫外线屏蔽剂,以下述表1的组成及含量制备制备例1的水包油防晒霜。并且,在下述表1示出防晒系数(SPF)及防晒指标(PA)测定结果。

[0127] 在比较制备例1中,不使用实施例1的成分,混合13号、14号、15号的各个成分,除此之外,通过与制备例1相同的方法制备。

[0128] A:在80℃的温度条件下,对1号~6号成分进行加热并搅拌。B:在80℃的温度条件下,对7号~12好的成分进行加热并搅拌。C:在搅拌的同时向混合物B添加混合物A。D:在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加实施例1的有机无机复合体成分来制备。(制备例1)/在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加13号、14号、15号成分来制备。(比较制备例1)

[0129] 表1

编号	成分名		制备例 1 (重量百分比)	比较制备例 1 (重量百分比)
1	丙二醇二辛酸酯		6.5	6.5
2	氢化聚异丁烯		11.5	11.5
3	二甲基硅氧烷		1.5	1.5
4	1-二十二醇		0.7	0.7
5	硬脂酸甘油三酯		0.5	0.5
6	甘油硬脂酸酯		0.3	0.3
7	丙烯酸钠/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物		0.6	0.6
8	吐温 60		1.0	1.0
9	膨润土		0.1	0.1
10	微晶纤维素		2.5	2.5
11	丁二醇		6.0	6.0
12	蒸馏水		48.8	48.8
	制备例 1	比较制备例 1	-	-
13	实施例 1 的有机无机复合体	化学式 4 的有机化合物	20	4
14		ZnO		13.9
15		三乙醇胺		2.1
[0131]	防晒系数 (紫外线 B 屏蔽指数)		27.4	21.4
	防晒指标 (紫外线 A 屏蔽指数)		17.2	12.5

[0132] 为了确认在上述制备例1和比较制备例1中制备的防晒霜的紫外线屏蔽指数,实施

体外 (in-vitro) 防晒系数&防晒指标测试 (模型名:SPF 290AS, 制造公司:Optometrics公司)。以反复测定3次而获取的平均值示出。

[0133] 制备例2及比较制备例2:制备水包油防晒霜

[0134] 将在实施例2中制备的有机无机复合体用作紫外线屏蔽剂,以下述表2的组成及含量制备制备例2的水包油防晒霜。并且,在下述表2示出防晒系数及防晒指标测定结果。

[0135] 在比较制备例2中,不使用实施例2的成分,混合13号、14号、15号的各个成分,除此之外,通过与制备例2相同的方法制备。

[0136] A:在80℃的温度条件下,对1号~6号成分进行加热并搅拌。B:在80℃的温度条件下,对7号~12好的成分进行加热并搅拌。C:在搅拌的同时向混合物B添加混合物A。D:在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加实施例2的有机无机复合体成分来制备。(制备例2)/在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加13号、14号、15号成分来制备。(比较制备例2)

[0137] 表2

编号	成分名	制备例 2 (重量百分比)	比较制备例 2 (重量百分比)
1	丙二醇二辛酸酯	6.5	6.5
2	氢化聚异丁烯	11.5	11.5
3	二甲基硅氧烷	1.5	1.5
4	1-二十二醇	0.7	0.7
5	硬脂酸甘油三酯	0.5	0.5
6	甘油硬脂酸酯	0.3	0.3
7	丙烯酸钠/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物	0.6	0.6
8	吐温 60	1.0	1.0
9	膨润土	0.1	0.1
10	微晶纤维素	2.5	2.5
11	丁二醇	6.0	6.0
12	蒸馏水	48.8	48.8
	制备例 2	比较制备例 2	-
13	实施例 2 的有机无机复合体	化学式 4 的有机化合物	2
14		TiO <sub>2</sub>	17
15		三乙醇胺	1
	防晒系数 (紫外线 B 屏蔽指数)	31.9	23.4
	防晒指标 (紫外线 A 屏蔽指数)	16.1	11.2

[0140] 为了确认在上述制备例2和比较制备例2中制备的防晒霜的紫外线屏蔽指数,实施体外防晒系数&防晒指标测试 (模型名:SPF 290AS, 制造公司:Optometrics公司)。以反复测定3而获取的平均值示出。

[0141] 制备例3及比较制备例3:制备水包油防晒霜

[0142] 将在实施例3中制备的有机无机复合体用作紫外线屏蔽剂,以下述表3的组成及含量制备制备例3的水包油防晒霜。并且,在下述表3示出防晒系数及防晒指标测定结果。

[0143] 在比较制备例3中,不使用实施例3的成分,混合13号、14号、15号的各个成分,除此之外,通过与制备例3相同的方法制备。

[0144] A:在80℃的温度条件下,对1号~6号成分进行加热并搅拌。B:在80℃的温度条件下,对7号~12好的成分进行加热并搅拌。C:在搅拌的同时向混合物B添加混合物A。D:在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加实施例3的有机无机复合体成分来制备。(制备例3)/在保持60℃以下的温度的同时进行搅拌,并添加13号、14号、15号成分来制备。(比较制备例3)

[0145] 表3

编号	成分名		制备例 3 (重量百分比)	比较制备例 3 (重量百分比)
1	丙二醇二辛酸酯		6.5	6.5
2	氢化聚异丁烯		11.5	11.5
3	二甲基硅氧烷		1.5	1.5
4	1-二十二醇		0.7	0.7
5	硬脂酸甘油三酯		0.5	0.5
6	甘油硬脂酸酯		0.3	0.3
7	丙烯酸钠/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物		0.6	0.6
8	吐温 60		1.0	1.0
9	膨润土		0.1	0.1
10	微晶纤维素		2.5	2.5
11	丁二醇		6.0	6.0
12	蒸馏水		48.8	48.8
	制备例 3	比较制备例 3	-	-
13	实施例 3 的有机无机复合体	化学式 4 的有机化合物	20	4
14		SiO <sub>2</sub>		13.9
15		三乙醇胺		2.1
防晒系数 (紫外线 B 屏蔽指数)			22.4	16.9
防晒指标 (紫外线 A 屏蔽指数)			14.2	9.7

[0148] 为了确认在上述制备例3和比较制备例3中制备的防晒霜的紫外线屏蔽指数,实施体外防晒系数&防晒指标测试(模型名:SPF 290AS,制造公司:Optometrics公司)。以反复测定3次而获取的平均值示出。

[0149] 制备例4~8及比较制备例4~6:制备水包油防晒霜

[0150] 分别通过与上述制备例1相同的方法制备水包油防晒霜,如下述表4所示,分别使用不同的有机无机复合体来制备水包油防晒霜,在下述表4示出与之有关的防晒系数及防晒指标测定结果。

[0151] 表4

区分	有机无机复合体	防晒系数(紫外线 B 屏蔽指数)	防晒指标(紫外线 A 屏蔽指数)
制备例 1	实施例 1	27.4	17.2
制备例 4	实施例 4	28.2	16.3
制备例 5	实施例 5	31.5	15.1
[0152] 制备例 6	实施例 6	26.9	16.7
制备例 7	实施例 7	23.5	14.0
制备例 8	实施例 8	24.8	14.5
比较制备例 4	比较例 1	19.5	12.1
比较制备例 5	比较例 2	28.5	15.8
比较制备例 6	比较例 3	18.2	10.6

[0153] 根据上述表4的实验结果,可确认,制备例1~8具有如下的优秀的对于紫外线B及紫外线A的屏蔽指数,即,防晒系数为20以上,优选地,防晒系数为23以上,防晒指标为13以上,更优选地,防晒指标为14.0以上。与之相反,相比于制备例1,通过利用比较例1的有机无机复合体来制备的比较制备例4的防晒霜具有防晒系数及防晒指标急剧降低的问题。并且,相比于制备例1及制备例4,通过利用比较例2的有机无机复合体来制备的比较制备例5的防晒霜具有优秀的防晒系数,但是,具有防晒指标大大降低的问题。并且,在使用通过利用大于200nm的ZnO粒子来制备的有机无机复合体的比较制备例6的情况下,不仅具有泛白现象,相比于制备例1,整体上的紫外线屏蔽能力也降低。

[0154] 通过上述实施例及制备例可知,本发明的有机无机复合体具有优秀的稳定性且具有优秀的宽波长的紫外线(紫外线A、紫外线B)屏蔽性。并且,相比于分别使用有机紫外线屏蔽剂和无机紫外线屏蔽剂,有机无机复合体呈现更高的防晒系数和防晒指标数值。