

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 1/36

C01G 23/047

A61K 7/42



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825654.9

[43] 公开日 2005 年 4 月 13 日

[11] 公开号 CN 1606601A

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02825654.9

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] GB [31] 0130658.8

[86] 国际申请 PCT/GB2002/005840 2002.12.20

[87] 国际公布 WO2003/055949 英 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 L·M·凯塞尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 颗粒状金属氧化物

[57] 摘要

一种具有涂层的颗粒状金属氧化物，所述涂层含有磷酸盐，其中原始颗粒的平均长度为 50 - 90nm，并且原始颗粒的平均宽度为 5 - 20nm。所述金属氧化物特别适于形成含水分散体。所述金属氧化物及其含水分散体可用于防晒产品，所述防晒产品显示出有效的 UV 保护和改善的透明度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有含有磷酸盐的涂层的颗粒状金属氧化物,其中原始颗粒的平均长度为 50-90nm,原始颗粒的平均宽度为 5-20nm。

2. 一种分散体,其在分散介质中含有金属氧化物颗粒,所述金属氧化物颗粒具有含磷酸盐的涂层,其中原始颗粒的平均长度为 50-90nm,原始颗粒的平均宽度为 5-20nm。

3. 根据权利要求 1 或 2 的金属氧化物或分散体,其中原始颗粒的平均长度为 55-73nm,优选 60-70nm,平均宽度为 10-18nm,优选 12-17nm。

4. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中至少 70% 的颗粒的长度为 55-73nm。

5. 根据权利要求 4 的金属氧化物或分散体,其中至少 70% 的颗粒的长度为 60-70nm。

6. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中原始颗粒的中值颗粒体积直径为 25-31nm。

7. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中分散体中颗粒的中值颗粒体积直径小于 45nm,优选为 20-30nm。

8. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中分散体中不超过 16% 体积的颗粒具有小于 18nm 的体积直径,优选小于 20nm。

9. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中分散体中超过 84% 体积的颗粒具有小于 34nm 的体积直径,优选小于 30nm。

10. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中涂层中磷酸盐的量以磷的重量计基于金属氧化物芯颗粒重量为 0.1-12%。

11. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中涂层中金属阳离子的量以重量计基于金属氧化物芯颗粒重量为 0.2-20%。

12. 根据权利要求 11 的金属氧化物或分散体,其中所述金属包括铝。

13. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体,其中涂层另外还含有氧化铝和/或氢氧化铝。

14. 根据权利要求 13 的金属氧化物或分散体, 其中涂层中含有磷酸铝和(氧化铝和/或氢氧化铝)的重量比为 0.1-1.8:1。

15. 根据权利要求 2-14 任一项的分散体, 其含有含水介质。

16. 根据权利要求 15 的含水分散体, 其含有至少 30% 重量的金属氧化物颗粒。

17. 根据权利要求 15 或 16 的含水分散体, 其含有含磷分散剂。

18. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体, 其中金属氧化物颗粒在 524 nm (E_{524}) 的消光系数为 0.2-1.5 l/g/cm, 优选 0.4-1.0 l/g/cm。

19. 根据前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体, 其中金属氧化物颗粒在 360nm (E_{360}) 的消光系数为 5-10 l/g/cm, 优选 5.5-8 l/g/cm。

20. 一种颗粒状金属氧化物, 其具有含磷酸盐的涂层, 在 524 nm (E_{524}) 的消光系数为 0.2-1.5 l/g/cm, 在 450nm (E_{450}) 的消光系数为 0.1-2.0 l/g/cm, 在 360 nm (E_{360}) 的消光系数为 5-10 l/g/cm, 在 308nm (E_{308}) 的消光系数为 35-65 l/g/cm, 最大消光系数 $E(\max)$ 为 50-80 l/g/cm, 以及 $\lambda(\max)$ 为 260-290nm。

21. 根据权利要求 20 的金属氧化物, 其光灰度指数为 1-10。

22. 一种防晒产品, 其含有前述权利要求任一项的金属氧化物或分散体。

23. 根据权利要求 22 的防晒产品, 当用于皮肤时其是透明的, 并且白度变化 ΔL 为 0.5-2.5。

24. 根据权利要求 22 或 23 的防晒产品, 其白度指数为 10%-80%。

25. 根据权利要求 22-24 任一项的防晒产品, 其防晒指数(SPF)大于 15, 优选大于 20。

26. 权利要求 1-21 任一项的金属氧化物或分散体在制备具有降低白度的防晒产品中的用途。

颗粒状金属氧化物

发明领域

本发明涉及一种颗粒状涂覆金属氧化物、一种金属氧化物分散体，并特别涉及其在防晒产品中的用途。

背景技术

诸如二氧化钛、氧化锌、氧化铁等金属氧化物已在如防晒、塑料薄膜和树脂等应用中用作紫外线弱化剂。由于对紫外线和皮肤癌之间联系的关注日益增长，因而对于日常护肤品和化妆品的紫外线保护的要求也逐渐增长。不幸的是，现有可商购的金属氧化物产品如二氧化钛的透明性不够，当用于皮肤上时会产生不可接受的增白效果。因此需要一种具有改善的透明度、降低的增白性以及提供广谱紫外线保护的金属氧化物。而在含水介质中获得前述性能时存在具体问题。

现有技术综述

GB-2205088-A 公开一种具有氧化铝和氧化硅涂层的针状颗粒二氧化钛。

GB-2226018-A 涉及一种含有丙烯酸分散剂的针状颗粒二氧化钛含水分散体。

发明概述

现在我们惊喜地发现一种改进的金属氧化物，其克服或明显减小了至少一个前述问题。

相应地，本发明提供了一种具有涂层的颗粒状金属氧化物，所述涂层含有磷酸盐，其中原始颗粒的平均长度为 50-90nm，原始颗粒的平均宽度为 5-20nm。

本发明也提供了一种在分散介质中含有颗粒状金属氧化物的分散体，所述金属氧化物具有含磷酸盐的涂层，其中原始颗粒的平均长度为 50-90nm，原始颗粒的平均宽度为 5-20nm。

本发明进一步提供了一种具有含磷酸盐涂层的颗粒状金属氧化物，其在 524nm (E_{524}) 的消光系数范围为 0.2-1.5 l/g/cm，在 450nm (E_{450}) 的消光系数范围为 0.1-2.0 l/g/cm，在 360nm (E_{360}) 的消光系数范围为 5-10 l/g/cm，在 308nm (E_{308}) 的消光系数范围为 35-65 l/g/cm，最大消光系数 $E(\max)$ 范围为 50-80 l/g/cm， $\lambda(\max)$ 范围为 260-290nm。

本发明进一步提供了一种含有此处所定义的金属氧化物或分散体的防晒产品。

本发明还进一步提供了此处所定义的金属氧化物或分散体在具有降低白度的防晒产品的生产中的用途。

优选地，本发明中使用的金属氧化物含有钛、锌或铁的氧化物，最优选的金属氧化物是二氧化钛。

优选的二氧化钛颗粒含有锐钛矿和/或金红石晶型。二氧化钛颗粒优选含有大部分金红石，更优选含有大于二氧化钛总重量的 60% 重量、尤其大于 70%、特别是大于 80% 重量的金红石。二氧化钛颗粒优选含有占二氧化钛总重量的 0.01-5%、更优选 0.1-2%、特别优选 0.2-0.5% 重量的锐钛矿。另外，二氧化钛颗粒优选含有小于二氧化钛总重量的 40%、更优选小于 30%、特别优选小于 25% 重量的无定形二氧化钛。基础颗粒可通过标准工序进行制备，如使用氯化物的方法，或者通过硫酸盐方法，或者通过对诸如氧氯化钛或有机或无机钛酸盐等合适钛化合物的水解，或者通过可氧化钛化合物的氧化，比如在气态中进行。二氧化钛颗粒优选通过对钛化合物尤其是氧氯化钛的水解而制备。

本发明所述的金属氧化物颗粒具有含磷酸盐的涂层，优选无机磷酸盐。涂层中磷酸盐的优选含量基于金属氧化物芯颗粒重量以磷的重量计为 0.1-12%，更优选 0.5-6%、尤其是 1-3%、特别是 1.5-2.5% 重量。

可通过将磷酸盐或磷酸的盐类加入通常含水的分散体中，从而在未涂覆的金属氧化物芯颗粒上形成涂层，所述盐优选为水溶性的。合适的水溶性磷酸盐包括金属优选碱金属的磷酸盐，或磷酸铵，比如磷酸一钠、二钠、三钠、磷酸一钾、二钾、三钾，或者可替换为聚合磷酸盐，比如聚合碱金属磷酸盐，例如是聚磷酸三钠或六偏磷酸钠。优选聚合磷酸盐，

特别是六偏磷酸钠。

优选通过将磷酸盐与合适的阳离子优选金属阳离子淀积在金属氧化物颗粒的表面上，从而形成涂层。合适的金属阳离子包括铝、锆和铈，优选铝。磷酸盐优选金属磷酸盐、尤其是磷酸铝的淀积可通过适当加入酸或碱来调节分散体 pH 值来完成。涂层中优选金属尤其是铝的含量为金属氧化物芯颗粒重量的 0.2-20%，更优选 1.5-10%，尤其是 3-7%，特别为 4-5% 的重量。

涂层中含磷量为涂层重量的 2-35%，更优选 5-25%，尤其是 8-20%，特别为 10-14% 的重量。涂层中的金属优选为铝的含量为涂层重量的 10-55%，更优选 20-50%，尤其是 25-45%，特别为 30-40% 的重量。

优选的金属化合物，更优选是水溶性的，尤其是以盐的形态存在的，比如硫酸盐或氧化物，优选为硫酸盐，可以和磷酸盐一起加入金属氧化物颗粒的分散体中。在本发明的优选实施方案中，将六偏磷酸钠和硫酸铝加入金属氧化物的含水浆液或分散体中，并调节 pH 值从而获得磷酸铝的淀积进而形成涂层。

在本发明的优选实施方案中，除前述磷酸盐外，所述涂层还含有氧化铝和/或氢氧化铝(此后统称为氧化铝)，优选磷酸铝。涂层中氧化铝的存在量优选是金属氧化物芯颗粒重量的 1-20%，更优选 3-14%，尤其是 6-11%，特别为 7-9% 的重量。可通过将硫酸铝和/或金属铝酸盐，优选水溶性的，加入金属氧化物颗粒的分散体中，从而形成作为涂层成分的氧化铝。铝酸钠是一种特别优选的金属铝酸盐。氧化铝在金属氧化物颗粒表面上的淀积也可通过适当调节 pH 而实现。

涂层中，优选的磷酸铝和氧化铝重量之比的合适范围为 0.1-1.8:1，优选 0.2-1.2:1，更优选 0.3-0.8:1，尤其是 0.4-0.65:1，特别为 0.5-0.6:1。

因此，在本发明特别优选的实施方案中，将六偏磷酸钠、硫酸铝和铝酸钠加入金属氧化物颗粒的分散体中，调节 pH 值从而获得磷酸铝和氧化铝的淀积，从而形成涂层。

个体或原始金属氧化物颗粒优选是针状，并具有长轴(最大尺寸或

长度)和短轴(最小尺寸或宽度)。颗粒的第三轴(或深度)优选具有与宽度近似相同的尺寸。可使用电子显微镜对原始颗粒的尺寸进行合适的测定。颗粒的尺寸可通过测定填料颗粒的长度和宽度来决定,所述填料颗粒选自于使用透射电子显微镜获得的图像。由至少 300 个所述颗粒的测量值来定出平均值。

原始金属氧化物颗粒的平均长度范围为 50-90nm, 优选 55-77nm, 更优选 55-73nm, 尤其是 60-70nm, 特别为 60-65nm。颗粒的数均宽度范围为 5-20nm, 优选 8-19nm, 更优选 10-18nm, 尤其是 12-17nm, 特别为 14-16nm。

原始金属氧化物颗粒的尺寸分布也对诸如含金属氧化物的防晒产品的最终性能具有显著影响。在本发明的优选实施方案中,就平均长度而言,适当地至少 40%, 优选至少 50%, 更优选至少 60%, 尤其是至少 70%, 特别是至少 80%数量的颗粒具有上述优选的长度。另外,就平均宽度而言,适当地至少 40%, 优选至少 50%, 更优选至少 60%, 尤其是至少 70%, 特别是至少 80%数量的颗粒具有上述优选的宽度。

原始金属氧化物颗粒适当地具有一个平均纵横比 $d_1:d_2$ (其中, d_1 和 d_2 分别为颗粒的长度和宽度), 其范围为 2.0-8.0:1, 优选 3.0-6.5:1, 更优选为 4.0-6.0:1, 尤其是 4.5-5.5:1, 特别是 4.5-5.0:1。

原始金属氧化物颗粒具有一个中值体积颗粒直径(与全部颗粒体积的 50%对应的相等球体直径,可在关于体积%与颗粒直径的累积分布曲线上读出,通常称为“ $D(v, 0.5)$ ”), 其可按本申请所述来测定, 其合适的范围为 20-35nm, 优选 23-33nm, 更优选为 25-31nm, 尤其是 25-28nm, 特别是 25-26nm。

当形成分散体时,本发明的颗粒状金属氧化物适当具有一个中值体积颗粒直径(与全部颗粒体积的 50%对应的相等球体直径,可在关于体积%与颗粒直径的累积分布曲线上读出,通常称为“ $D(v, 0.5)$ ”)(此后称为分散体颗粒尺寸), 其可按本申请所述来测定, 合适的范围为小于 45nm, 优选小于 40nm, 更优选范围为 17-35nm, 尤其是 20-30nm, 特别是 22-25nm。

分散体中金属氧化物颗粒的尺寸分布也是在获得具有所需性能的防晒产品中的一个重要参数。分散体中适当具有不超过 16% 体积的金属氧化物颗粒的体积直径小于 14nm, 优选小于 16nm, 更优选小于 18nm, 尤其是小于 20nm, 特别是小于 22nm。另外, 分散体中适当具有超过 84% 体积的金属氧化物颗粒的体积直径小于 45nm, 优选小于 38nm, 更优选小于 34nm, 尤其是小于 30nm, 特别是小于 26nm。

优选的是, 分散体中没有金属氧化物颗粒的实际颗粒尺寸超过 150nm。超过这个尺寸的颗粒可通过研磨加工而除去, 所述研磨加工在本领域是公知的。然而, 在除去所有大于给定尺寸的颗粒的过程中, 研磨操作并不总是完全成功的。因此, 在实践中, 95%、优选 99% 体积的颗粒的尺寸不应超过 150nm。

此处所述的金属氧化物颗粒的分散体颗粒尺寸可通过电子显微镜、犁刀计数器、沉降分析仪、静态或动态光散射来加以测定。优选使用基于沉降分析的技术。中值颗粒尺寸可通过标绘累积分布曲线以及测定第 50 个百分点来决定, 所述曲线表示的是在给定颗粒尺寸以下的颗粒体积的百分数。分散体中金属氧化物颗粒的中值颗粒体积直径可利用此处所述的 Brookhaven 粒度仪进行合适的测定。

在本发明特别优选的实施方案中, 金属氧化物颗粒具有大于 40 的 BET 比表面积, 按本申请所述测定, 更优选为 $50\text{--}140\text{m}^2/\text{g}$, 尤其是 $60\text{--}120\text{m}^2/\text{g}$, 特别为 $65\text{--}100\text{m}^2/\text{g}$ 。

金属氧化物颗粒显示了改善的透明度, 优选为 $524\text{nm}(E_{524})$ 具有小于 2.0 l/g/cm 的消光系数, 按本申请所述测定, 更优选为 $0.2\text{--}1.5\text{ l/g/cm}$, 尤其是 $0.4\text{--}1.0\text{ l/g/cm}$, 特别为 $0.5\text{--}0.8\text{ l/g/cm}$ 。另外, 金属氧化物颗粒优选为 $450\text{nm}(E_{450})$ 具有小于 3.0 l/g/cm 的消光系数, 按本申请所述测定, 更优选为 $0.1\text{--}2.0\text{ l/g/cm}$, 尤其是 $0.5\text{--}1.5\text{ l/g/cm}$, 特别为 $0.7\text{--}1.0\text{ l/g/cm}$ 。

金属氧化物颗粒显示了有效的 UV 吸收, 适当地在 $360\text{nm}(E_{360})$ 具有大于 3.0 l/g/cm 的消光系数, 按本申请所述测定, 优选大于 4 l/g/cm , 更优选为 $5\text{--}10\text{ l/g/cm}$, 尤其是 $5.5\text{--}8\text{ l/g/cm}$, 特别为 $6\text{--}7.5\text{ l/g/cm}$ 。

金属氧化物颗粒还适当地在 308nm (E_{308}) 具有大于 30 l/g/cm 的消光系数, 按本申请所述测定, 优选为 35-65 l/g/cm, 更优选 40-60 l/g/cm, 尤其是 45-55 l/g/cm, 特别为 46-50 l/g/cm。

金属氧化物颗粒适当地具有大于 45 l/g/cm 的最大消光系数 $E(\max)$, 按本申请所述测定, 优选为 50-80 l/g/cm, 更有选 55-75 l/g/cm, 尤其是 60-70 l/g/cm, 特别为 65-70 l/g/cm。金属氧化物颗粒适当地具有 $\lambda(\max)$, 按本申请所述测定, 其为 260-290nm, 优选 265-285nm, 更优选 268-282nm, 尤其是 270-280nm, 特别为 275-280nm。

金属氧化物颗粒适当地显示了降低的白度, 优选含有此颗粒的防晒产品的白度变化 ΔL 小于 3, 按本申请所述测定, 更优选为 0.5-2.5, 尤其是 1.0-2.0。此外, 含有此颗粒的防晒产品优选具有小于 100% 的白度指数, 按本申请所述测定, 更优选为 10-80%, 尤其是 20-60%, 特别为 30-50%。

金属氧化物颗粒适当地具有降低的光灰度 (photogreying), 优选具有小于 15 的光灰度指数 (photogreying index), 按本申请所述测定, 更优选为 1-10, 尤其是 2-7, 特别为 3-5。

一种含有本申请所定义金属氧化物颗粒的组合物, 优选为防晒产品, 适当地具有大于 10 的防晒指数 (SPF), 按本申请所述测定, 优选大于 15, 更优选大于 20, 尤其是大于 25, 特别为大于 30, 至多为 40。

本发明的金属氧化物颗粒提供了令人吃惊的改善的光稳定性与分散性的组合, 尤其当在含水介质中分散时。

本发明的颗粒状金属氧化物可以是自由流动的粉末形态。本申请所定义的具有优选颗粒尺寸金属氧化物颗粒粉末可通过本领域公知的研磨方法来生产。金属氧化物的最终研磨阶段可在干燥气体环境下适当地进行, 从而减少聚集。可使用流体能量研磨, 其中聚集的金属氧化物粉末连续地送入限定腔内高度湍动的环境中, 并在所述腔中与腔壁和/或聚集体之间发生了多次高能量的碰撞。然后, 将研磨过的粉末送入旋风和/或袋滤器进行回收。在能量研磨中使用的流体可以是任何气体, 冷的或热的或过热的干蒸汽。

本发明的颗粒状金属氧化物可在任何适合的水或有机液体介质中制成浆液，或者优选液体分散体。所述分散体为真正的分散体，也就是说，固体颗粒是稳定的，不会聚集。分散体中的颗粒相对均匀地分散，并能防止静止时产生沉降，但如果部分沉降发生，通过简单搅动即能轻易地使颗粒再次分散。

优选用化妆可接受的材料作为液体介质。一种可用的有机介质是诸如植物油等液体油，比如脂肪酸甘油酯、脂肪酸酯和脂肪醇。优选的有机介质是硅氧烷流体，特别是环状低聚二烷基硅氧烷，比如称为环二甲基硅酮的二甲基硅氧烷环状五聚物。可供选择的流体包括具有合适流动性的二甲基硅氧烷线性低聚物或聚合物和苯基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷（也称为苯基三甲基硅氧烷）。

颗粒状金属氧化物尤其适合用于含水介质中，并可形成含水浆液或者优选含水分散体。本发明令人吃惊的一个特点是所制备的含水分散体含有占分散体总重量的至少 30%，优选至少 35%，更优选至少 40%，尤其是至少 45%，特别是至少 50% 并通常达到 55% 或甚至 60% 重量的所述金属氧化物颗粒。

金属氧化物分散体也可含有分散剂，从而改善其性能。分散剂合适的存在量为金属氧化物颗粒总重量的 1-50%，优选 2-30%，更优选 3-20%，尤其是 4-15%，特别为 5-10% 重量。

在有机介质中使用的合适的分散剂包括取代羧酸、皂碱和多羟基酸。典型的是，分散剂可以具有通式 $X.CO.AR$ ，其中 A 为二价桥基团；R 为伯、仲或叔氨基或者其与酸的盐或者季铵盐基团；X 为聚酯链的残基，所述聚酯链与 $-CO-$ 基团一起来自于通式为 $HO-R'-COOH$ 的羟基羧酸。作为典型分散剂实例的是那些基于蓖麻酸、羟基硬脂酸、氢化蓖麻油脂肪酸的分散剂，其除 12-羟基硬脂酸外还含有少量的硬脂酸和棕榈酸。也可使用基于一种或多种聚酯或者羟基羧酸和无羟基羧酸的盐的分散剂。可使用不同分子量的化合物。其它合适的分散剂是那些脂肪酸链烷醇酰胺和羧酸的单脂以及它们的盐。例如，链烷醇酰胺是基于乙醇胺、丙醇胺或氨基乙基乙醇胺的。可供选择的分散剂是那些基于丙烯酸或甲基丙

烯酸的聚合物或共聚物的分散剂，如上述单体的嵌段共聚物。其它具有类似形式的分散剂是那些在组成基团中有环氧基团的分散剂，比如基于乙氧基化磷酸酯的。分散剂可以是那些商业上称为超分散剂中的一种。

在优选的水介质中使用的合适分散剂包括聚丙烯酸或其盐。可利用部分或完全中和的盐，比如碱金属盐和铵盐。分散剂的实例是聚丙烯酸、取代丙烯酸聚合物、丙烯酸共聚物、聚丙烯酸的钠盐和/铵盐、丙烯酸共聚物的钠盐和/或铵盐。典型的这些分散剂是聚丙烯酸自身及其钠盐或铵盐以及丙烯酸与其它合适单体的共聚物，所述单体比如磺酸衍生物，例如是 2-丙基酰基氨基 2-甲基丙烷磺酸。可与丙烯酸或取代丙烯酸聚合的共聚用单体也可以含有羧基。通常，分散剂具有 1000-10000 的分子量，并主要是线性分子。

在本发明的优选实施方案中，含水介质中的分散剂含有磷酸盐或磷酸的盐，优选为水溶性的。合适的水溶性磷酸盐包括金属优选碱金属的磷酸盐或磷酸铵，比如磷酸一钠、二钠、三钠、磷酸一钾、二钾、三钾，或者可选择聚合磷酸盐，比如聚合碱金属磷酸盐，例如是聚磷酸三钠或六偏磷酸钠。聚合磷酸盐是优选的，特别是六偏磷酸钠。在进一步优选中，分散剂是与用来在金属氧化物颗粒上形成磷酸盐涂层的相同材料，特别是六偏磷酸钠。

在特别优选的实施方案中，含水介质中的分散剂是一种或多种前述有机分散剂，优选聚丙烯酸，与一种或多种前述含磷分散剂的混合物，优选六偏磷酸钠。分散剂混合物含有的两种组分的重量比优选为 10-90%：10-90%，更优选为 30-70%：30-70%，特别是 40-60%：40-60%。

可选择地，颗粒状金属氧化物可以是固体和/或半固体分散体的露剂或霜剂的形态。例如，合适的固体或半固体分散体可含有 50-90% 重量的本发明所述颗粒状金属氧化物，优选 60-85%，以及任何一种或多种本申请所公开的液体介质或高分子聚合材料，比如蜡。

本发明的颗粒状金属氧化物和分散体可用作制备防晒组合物的成分，特别是以乳液形态存在的。分散体可进一步含有适合用于预期应用

的常规添加剂，比如应用于防晒产品的常规化妆品成分。本发明的颗粒状金属氧化物在本发明的防晒产品中可作为唯一的紫外线弱化剂，但也可以添加其它防晒剂，如其它金属氧化物和/或其它有机材料。例如，本申请所述的优选的二氧化钛颗粒可与现有可商购的二氧化钛和/或氧化锌防晒产品一起组合使用。适合与本发明金属氧化物一起使用的有机防晒产品包括对甲氧基苯乙酸酯、水杨酸酯、对氨基苯甲酸酯、非磺化二苯甲酮衍生物、二苯甲酰甲烷和 2-氰基丙烯酸酯的衍生物。可用有机防晒产品的特定实例包括二苯甲酮-1、二苯甲酮-2、二苯甲酮-3、二苯甲酮-6、二苯甲酮-8、二苯甲酮-12、异丙基二苯甲酰甲烷、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷、乙基二羟丙基 PABA、丙三基 PABA、辛基二甲基 PABA、甲氧基肉桂酸辛酯、水杨酸高孟酯 (homosalate)、水杨酸辛酯、辛基三嗪酮 (azone)、氰双苯丙烯酸辛酯、依托立林 (etocrylene)、邻氨基苯甲酸孟酯 (methyl anthranilate)、4-甲基苯亚甲基樟脑。

通过下述非限定性实施例对本发明进行描述。

在此描述过程中使用下述测试方法：

1) 原始金属氧化物颗粒的颗粒尺寸测定

利用钢刮刀的刀尖将少量，典型为 2mg，金属氧化物压入大约 2 滴油中 1 或 2 分钟。所得悬浮液用溶剂进行稀释，用悬浮液湿润适于透射电子显微镜的涂碳格栅，并将其在电炉上干燥。在合适、精确的放大率下得到大约 18cm × 21cm 的照片。在大约 2 个直径间距上通常显示 300-500 个晶体。用透明的尺寸格栅对最少 300 个原始颗粒进行尺寸测定，所述格栅由一排直径逐渐增大的圆组成，表示球形晶体。在每一圆下画出一系列椭圆轮廓，表示同等体积、离心率逐渐增大的椭圆体。基本方法假定对数正态分布标准偏差为 1.2-1.6 (更宽晶体尺寸分布需要计数更多晶体，比如 1000 次)。已发现上述方法适合用于产生原始金属氧化物颗粒几乎完全分散的分布，同时引入最少的晶体破碎。明确定义的是，忽略任何残余聚集物 (或二级颗粒) 和任何小碎片，只对原始颗粒进行有效地计数。

从上述测定中可计算出原始金属氧化物颗粒的平均长度、平均宽度

和长度/宽度尺寸分布。相似地，也可计算出原始颗粒的中值颗粒体积直径。

2) 分散体中金属氧化物颗粒的中值颗粒体积直径测定

通过将 105.5g 的去离子水、4.5g 卡尔康(Calgon, 六偏磷酸钠, ex Fischer Scientific)和 90g 金属氧化物混合, 从而制备出金属氧化物颗粒的分散体。将混合物通过一水平的珠研磨机, 所述研磨机在大约 1500r.p.m 下工作 15 分钟, 其含有氧化锆珠作为研磨介质。将金属氧化物颗粒的分散体用水稀释至 30-40g/l, 然后在离心模式的 Brookhaven BI-XDC 粒度仪中对稀释后的样品进行分析, 从而测定中值颗粒体积直径。

3) 金属氧化物颗粒的 BET 比表面积

用 Micromeritics Flowsorb II 2300 来测定单点 BET 比表面积。

4) 白度和白度指数的变化

将防晒配制物涂覆在平滑黑卡片的表面上, 然后用 No 2 K 棒拖曳形成一层湿厚度为 $12\mu\text{m}$ 的薄膜。将所述薄膜在室温下干燥 10 分钟, 然后用 Minolta CR300 比色计测定黑表面 (L_F) 上涂层的白度。通过从涂层白度 (L_F) 减去基片白度 (L_S), 计算出白度改变 ΔL , 并用相对于含有 5 % 重量金属氧化物颗粒的配制物的值来表示。白度指数指的是与标准二氧化钛 (= 100 % 值) 【Tayca MT100T(ex Tayca Corporation)】相比, 白度变化 ΔL 的百分比。

5) 光灰度(Photogreying)指数

将金属氧化物分散体置于 $6\text{cm} \times 3\text{cm}$ 丙烯酸池(具有 $2\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 空间)中, 通过在池顶部夹紧一载玻片而隔绝空气, 确保不存在气泡。用 Minolta CR300 比色计测定初始白度 (L_I)。然后将池置于以 30rpm 旋转的转盘上, 并用 UV 光处理 2 小时(具有 4 根 TL29D, 16/09 管子的 UV 灯, 其距池 12cm), 然后再次测定白度 (L_T)。光灰度指数 $\Delta L = L_I - L_T$

6) 防晒指数

防晒配制物的防晒指数(SPF)用 Diffey 和 Robson 的体外方法测定, 所述方法见 J. Soc. Cosmet. Chem. Vol.40, pp127-133, 1989。

实施例 1

将 2 摩尔酸性溶液中的氧氯化钛与 6 摩尔水溶液中的 NaOH 在 3 升的玻璃容器中进行反应。在初始反应阶段后，以大约 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热，将温度升至 70°C 以上，并至少继续搅拌另外 60 分钟。然后通过加入 NaOH 水溶液对混合物进行中和，并冷却到 70°C 以下。

往所得分散体中，在 20 分钟时间内加入六偏磷酸钠的水溶液，所加的量相当于 TiO_2 重量 4 % 重量的 P_2O_5 。将上述混合物至少另外搅拌 30 分钟。在 20 分钟时间内加入硫酸铝的酸性溶液，所加量相当于 TiO_2 重量 3 % 重量的 Al_2O_3 ，再将反应混合物至少另外搅拌 30 分钟。在 40 分钟时间内加入铝酸钠的碱性溶液，所加量相当于 TiO_2 重量 6 % 重量的 Al_2O_3 ，通过加入 36 % 的盐酸来维持所需的 pH 值 10.0-10.5。将反应混合物另外搅拌 45 分钟。在整个反应过程中反应混合物的温度保持在 50°C 。

在 30 分钟时间内通过加入 36 % 的盐酸溶液将分散体中和到 pH 为 5.5- 6.0。中和后的浆液在搅拌下陈化 15 分钟。然后将浆液过滤而产生滤饼，之后将滤饼用软化水反复冲洗，直至滤饼电导率(小部分样本被重新制浆成 100g/l)小于 $500\ \mu\text{s}$ 。将滤饼在烘箱中在 105°C 下干燥 16 小时，然后用锤式研磨机将滤饼研磨成细粉，从而产生具有磷酸盐涂层的颗粒状二氧化钛。

通过将 105.5g 的去离子水、4.5g 卡尔康(Calgon, 六偏磷酸钠, ex Fischer Scientific)和 90g 上面生产的二氧化钛混合，从而制备出金属氧化物颗粒的分散体。将混合物通过一水平的装有氧化锆珠作为研磨介质的研磨机，所述研磨机在大约 1500r.p.m 下工作 15 分钟。从而制备出流体分散体。

对颗粒二氧化钛和分散体进行本申请所述的测试程序，其表现出下述性能：

原始颗粒尺寸

- i) 平均长度=64 nm,
- ii) 平均宽度=14.5 nm,
- iii) 平均纵横比=4.4, 和

iv) $D(v, 0.5) = 26.5 \text{ nm}$.

分散体颗粒尺寸

i) $D(v, 0.5) = 23.5 \text{ nm}$,

ii) 16%体积的颗粒具有小于 18nm 的体积直径,

iii) 84% 体积的粒具有小于 34nm 的体积直径, 和

v) BET 比表面积 = $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

用 100ml 的水稀释 0.1g 上述生产的研磨二氧化钛分散体, 然后, 以样品: 水为 1: 19 的比例进一步进行稀释。总稀释度为 1: 20000。

然后将稀释过的样品置于具有 1cm 路径长度的分光光度计 ((Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS 分光光度计) 中, 测定 UV 和可见光的吸光度。由等式 $A = E \cdot c \cdot l$ 计算出消光系数, 其中 A = 吸光度, E = 消光系数 $1/\text{g}/\text{cm}$, c = 浓度 g/l , l = 路径长度 cm 。

结果如下:

E_{524}	E_{308}	E_{360}	$E(\text{max})$	$\lambda(\text{max})$
0.9	46.5	6.59	68	276

将上述生产的二氧化钛分散体用于制备一种具有下述组成的防晒配制物:

<u>相 A:</u>	% 重量
ARLACEL 165(商标, ex Uniqema)	3.0
Lorol C18(ex Cognis)	0.5
SPAN 60(商标, ex Uniqema)	3.0
TWEEN 60(商标, ex Uniqema)	0.4
凡士林油	3.0
DC 200 fluid(ex Dow Corning)	1.0
ESTOL 3609(商标, ex Uniqema)	6.0
PRIPURE 3759(商标, ex Uniqema)	8.0
Antaron V-220(ex ISP)	2.5
<u>相 B</u>	
纯水	44.7

甘油 BP	5.0
Aloe Vera Gel 10:1	0.7
Keltrol RD(ex Nutrasweet Kelco)	0.1
二氧化钛分散体	18.8
<u>相 C:</u>	
纯水	2.5
Phenonip(ex Clariant)	0.6
Germa11 115(ex ISP)	0.3

将含水相 B 的成分混合，加热到 75℃。将相 A 的成分混合，加热到 70-75℃，并在高剪力混合下缓慢加入相 B 中，然后用 Ultra Turrax T25 均质机进行均质化。适度搅拌使混合物冷却，在 45℃加入防腐剂相 C。继续搅拌直至混合物冷却到室温。测定防晒配制物的防晒指数，测得的值为 20。

上述实施例描述了本发明的颗粒状金属氧化物、分散体和防晒产品的改善性能。