

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 23/00

A61K 7/00 C09C 1/36

C09D 5/32 C03C 8/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97197966.9

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1121981C

[22] 申请日 1997.9.26 [21] 申请号 97197966.9 [30] 优先权 [32] 1996. 9.27 [33] US [31] 08/714,933 [86] 国际申请 PCT/EP97/05286 1997.9.26 [87] 国际公布 WO98/13299 德 1998.4.2 [85] 进入国家阶段日期 1999.3.16 [71] 专利权人 科蒂股份有限公司 地址 荷兰哈勒姆 [72] 发明人 斯蒂芬·T·韦林霍弗 多姆尼卡·塞尔奈瑟夫 [56] 参考文献 US3663284 1972.05.16 C09C1/36 US5215580 1993.06.01 C09D5/36 审查员 王金瑞	[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责 任公司 代理人 丁业平 王达佐
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页	

[54] 发明名称 Ti - Sn - O 毫微级簇状物和其制备方法以及用途

[57] 摘要

本发明涉及稳定的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物，其是由 Ti - Sn - O 毫微级簇状物与 α - 羟基酸盐络合而成的，通过把络合的毫微级簇状物进行热处理而增加其电荷转移相互作用。 本发明也涉及防紫外辐射的组合物，其中毫微级簇状物是与常用的局部用载体一起使用以提供所需的防晒因子水平。 本发明也包括制备这种毫微级簇状物的方法，包括将烷氧基钛在含有酸的水溶液中水解，然后水解的烷氧基钛与卤化锡反应，如果需要的话，将得到的络合的毫微级簇状物退火。 所说的毫微级簇状物能用于化妆品、涂料、瓷釉或合成材料。

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

- 5 1. 一种 Ti-Sn-O 毫微级簇状物，其由与 α -羟基酸盐络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物组成，其在 pH>1 的水溶液中不凝结，是稳定的，在温度高达 290℃时为干燥粉末。
2. 根据权利要求 1 的毫微级簇状物，其中所说的络合的毫微级簇状物是经退火过的。
- 10 3. 根据权利要求 1 或 2 的毫微级簇状物，其中所说的酸是柠檬酸。
4. 根据权利要求 1 或 2 的毫微级簇状物，其中所说的盐是柠檬酸三钠。
- 15 5. 一种防紫外线辐射的组合物，其中含有载体和占所述组合物总重量至少约 3%的 Ti - Sn - O 的毫微级簇状物。
- 20 6. 根据权利要求 5 的组合物，其中所说的络合物的毫微级簇状物是经退火过的。
7. 根据权利要求 5 或 6 的组合物，其中所说的毫微级簇状物由与 α -羟基酸盐络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物组成。
- 25 8. 根据权利要求 7 的组合物，其中该组合物用作化妆品制剂的组份，除开常用的有效和载体组分，与 α -羟基酸盐络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物在化妆品制剂中的含量是 1%-15%重量。
- 30 9. 根据权利要求 5 或 6 的组合物，其中所说的毫微级簇状物由与柠檬酸三钠络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物组成。

10. 一种制备 Ti - O- Sn 的毫微级簇状物的方法，包括将烷氧基钛在含有酸的水溶液中水解，然后在足以生成所说的毫微级簇状物的温度和时间使水解的烷氧基钛与 SnX_2 反应，其中 X 是卤素，并任
5 选地用烷氧基钛稳定所述的毫微级簇状物，然后再用 α -羟基酸盐与其络合。

11. 根据权利要求 10 方法，包括通过将所说经络合的毫微级簇状物在 200-280°C 下退火达 5 分钟-1 小时而增加其电荷转移作用的步
10 骤。

Ti - Sn - O 毫微级簇状物和其制备方法以及用途

技术领域

- 5 本发明涉及新的防止紫外线辐射的 Ti - Sn - O 毫微级颗粒组合物和制备这种毫微级颗粒的方法。

背景技术

- 10 JP-A-63-210027(日本专利摘要, 012 卷, 501 期, C-556)公开了从 TiCl_4 、 SnCl_2 和在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 下进行热处理制备的晶体 TiO_2 - SnO_2 溶胶和其制剂。

- 15 EP-A-499863 描述了含有一定含量 SnO_2 的 TiO_2 细粒。该产物是由水合氧化钛和氧化锡在不同 pH 值和制备具有金红石结构的针状 TiO_2 的温度下经一定步骤制得的。

- 20 美国专利 5,372,796 中公开了一种制备金属氧化物簇状物的方法, 在 1993 年 8 月举行的关于溶胶-凝胶加工和应用的进展的国际专题研讨会中, 大会特邀论文汇编中有文章披露了, 在非水溶液介质中生长毫微级的氧化物颗粒的方法, 其中颗粒上有三烷基硅氧烷基团封装, 该基团是用来终止颗粒的生长并且可以确保颗粒能再分散, 从而在许多溶剂中形成澄清的溶液。还可以在可聚合的溶剂中用至多 40%(体积)未凝结的毫微级的颗粒生成澄清溶液, 并且混合物的聚合作用导致形成了透明的板片和薄膜。

- 25 据信, 氧化钛毫微级簇状物有一个高度酸性的表面, 其包括几个不同类型的路易斯酸位点。人们知道这种情况在氧化钛中存在。羟基化的钛离子的配位能力也是众所周知的, 并且它和 α -羟基羧酸形成很强的络合物, 其中 α -羟基羧酸能被胺和金属氢氧化物中和。在一些情况下, 羟基化的钛离子可以和电子供体形成电子转移络合物, 其中 Ti^{+4}
- 30

可以完全还原为 Ti^{+3} 。

然而通常，虽然氧化钛颗粒最初能被制成很小的粒度，约为 50 埃，但是这种颗粒很少被使用，因为它们已经高度聚集。而且，氧化钛毫微级簇状物可能在室温下在高酸性溶液中不太稳定，将这些颗粒加热或稀释时会导致形成絮凝沉淀或弹性凝胶。

对于氧化钛型溶胶和凝胶已经做了大量的研究工作，其中毫微级簇状物的粒度比可见光的波长大概还要小很多。

10

在某些类型的紫外辐射吸收组合物中已经利用了氧化钛的这些特性，例如氧化钛在防晒组合物中已经使用了很长时间。因为氧化钛已经被许可在化妆品中使用，并且已知无定形的氧化钛或钛的氢氧化物可以吸收短波长的光，所以氧化钛的这些特性是确定无疑的优点。因此，对于颗粒大小接近可见光波长的氧化钛颗粒，氧化钛的高消光系数转化为对光辐射的很高的反射率，而这些光辐射通常会被毫微级的颗粒吸收。然而，具有良好 UV 吸收特性的氧化钛毫微级簇状物不能令人满意地用在防晒组合物中，因为其明显缺乏稳定性。

15

目前，对于 UV 吸收组合物尤其是防晒组合物，已知可在具有长期的 UV 光稳定性的聚合物中利用有机生色团。有机生色团包括水杨酸盐、二苯甲酮、桂皮酸盐、苯并三唑以及类似物。所有这些强 UV 吸收剂的重要分子特性是，羟基基与带有一个未配对的电子的原子 X 相邻近，在激活位点形成一个平面的 $\text{X} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 键。因此，一定的二苯甲酮、桂皮酸盐和水杨酸盐可用于防晒剂中，或在化妆品中用于吸收波长为 200 - 340 nm 的光。不幸的是，这些有机化合物特别是桂皮酸盐，对皮肤有刺激作用，尤其在需要产生大量防晒因子（SPF）而采取高浓度时。SPF 通常在 15 以上。对于皮肤高度过敏或用于患有皮肤 dysplasia 或黑素瘤的人或动物，这个问题尤其严重。

25

30

因此需要使用非有机防晒组分以避免出现这些过敏问题。一种最近批准的在 UVA 和 UVB 波长范围都能提供良好吸收作用的防晒剂，丁基-甲氧基二苯甲酰甲烷也出现了过敏问题。

5 在这些防晒剂中，有机生色团通常与脂类润肤剂或隔离剂以及乳化剂混合，以形成能散射光的水包油乳剂。其以下面典型的方式起作用。当乳膏以很薄的涂层涂在皮肤上时，水分就会快速地蒸发掉，大部分涂层变成具有较低的光散射的单相。皮肤上这些混合物的日光隔离能力（吸收能力和反向散射能力）是皮肤的粗糙度、化妆品基质制
10 剂在乳化剂的辅助下在皮肤中的溶解度和肿胀皮肤层与覆盖在皮肤上面的不溶相之间的折光率差值的函数。

发明内容

 本发明提供了新的稳定的钛锡氧化物毫微级颗粒、制备这种颗粒
15 的方法和含有这种颗粒的用来防紫外线辐射的组合物，这种组合物不引起皮肤过敏，可以作为具有喜人化妆品外观的雪花膏涂敷组合物，它能非常有效地吸收 200 - 340 nm 波长的光。

 简而言之，本发明包括一种稳定的毫微级簇状物，在 PH>1 的水
20 溶液中不聚集，在温度高达 290℃时是干燥的粉末，由 Ti - Sn - O 毫微级簇状物与 α -羟基羧酸的络合物组成。

 本发明也包括一种防止紫外线辐射的组合物，其中含有载体和 Ti -
O- Sn 电荷转移络合物的毫微级簇状物。本发明的防紫外线辐射的组
25 合物中，所述的 Ti - Sn - O 的毫微级簇状物占所述组合物总重量的至少约 3%。优选所说的毫微级簇状物是由与 α -羟基酸盐络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物组成。当所述组合物用作化妆品制剂时，除开常用的有效和载体组分，与 α -羟基酸盐络合的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物在化妆品制剂中的含量是 1%-15%重量。

30

此外, 本发明还包括一种制备 Ti - O- Sn 电荷转移络合物的毫微级簇状物的方法, 包括将氧化钛在含有酸的水溶液中水解, 然后将水解的氧化钛与 SnX_2 反应, 其中 X 是卤素。

5 附图说明

附图 1 是表示实施例 1 中两种粉末在 280 - 600 nm 波长范围内的 UV-可见光谱的曲线图。

附图 2 是表示微米级微粒化的氧化钛和 Ti - Sn - O 制剂在光程长度为 15 微米、在 280 - 600 nm 波长范围内的吸收光谱的比较曲线图。

10 附图 3 和 4 是表示实施例 3 中制剂 A 和 B 体外防晒因子的曲线图。

具体实施方式

15 至于本发明的方法, 形成稳定的 Ti - Sn - O 毫微级簇状物是为了增强对紫外辐射的吸收。特别需要形成 α -羟基羧酸与 Ti - Sn - O 毫微级簇状物的络合物, 以在水溶液和醇溶液中形成体积份数至多 40% 的单相溶液。当作为局部用制剂涂敷在皮肤上时, 这对于降低化妆上不

20 这种制备方法包括, 首先将二氧化钛毫微级簇状物溶液与卤化锡在酸性条件下反应, 所述卤化锡优选为氯化锡, 溴化锡和碘化锡也可以使用。可以使用强无机酸或有机酸来进行酸化, 优选使用盐酸, 其它合适的酸是 HBr、HF、 H_2SO_4 、 $\text{CF}_3(\text{OOH})$ 以及类似的酸。 SnCl_2 优选溶在乙醇或浓的酸溶液中, 浓度优选约为 0.1—1M。反应物的摩尔比约为 $\text{Sn}:\text{Ti}=0.1-0.3:1$ 。这些反应在环境条件下进行足够长的时间, 以生成二氧化钛与 Sn 络合的毫微级簇状物。依具体的反应物而定, 反应可以在 5—40℃ 进行 1 分钟—1 小时, 任何所用反应物的最适反应时间和反应温度根据常规实验方法来确定。

30 这些络合物是不稳定的, 必须依据本发明将得到的 Ti - Sn - O 毫

微级簇状物进一步与烷氧基钛反应以使其在溶液中稳定而不聚集，烷氧基钛优选通式为 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，其中 R 为 C3—C4 烷基，优选异丙基，该反应在室温（0—40℃）条件下在甲醇-水溶液中进行 1 分钟—1 天。Ti - Sn - O 毫微级簇状物与 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的摩尔比优选为 1:0.25-0.5。反应后，将得到的反应物与 α -羟基羧酸例如柠檬酸、苹果酸、乳酸、羟基乙酸和酒石酸的盐络合。其它合适的有以 α -羟基羧酸为末端的聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮的低聚物。特别合适的盐是柠檬酸三钠，在水中每摩尔 Ti - Sn - O 毫微级簇状物使用 0.25—3 摩尔柠檬酸三钠。也可在毫微级簇状物不沉淀的前提下通过加入碱例如氢氧化钠来调节 PH 值。反应可以在室温（0—40℃）条件下在甲醇-水溶液中实现。

得到的产物可以维持在溶液状态，或通过例如真空蒸发除去水而得到粉末状产物。产物是黄色粉末。这种稳定的粉末可以在水或乙醇中重新溶解，甚至在高达 290℃ 条件下加热长达半小时后仍可以在水或乙醇中重新溶解。

既然有多种溶剂能用来溶解得到的粉末，许多常用的化妆品溶剂例如甘油和水是适于溶解这种粉末的，并且已经发现这些溶剂特别有效，Ti - Sn - O 毫微级簇状物与柠檬酸盐的络合物在这些溶剂中溶解度能达到 40%（重量）。

也需要将得到的粉末退火以改善其特性。特别是，通过增强 Ti - O-Sn 的电荷转移相互作用和除去挥发性物质，退火使粉末的密度增加。退火优选在空气中和在 200—280℃ 下进行 5 分钟—1 小时。退火后的 Ti - Sn - O 柠檬酸盐络合物的一个特别有益的方面是，这种络合物在 280 - 340 nm 波长的消光系数比 Ti-O 柠檬酸盐络合物至少要高 3 倍，这是基于总的 Ti - Sn - O 浓度而测定的。Ti-Sn-O 材料这种较高的消光系数/克络合物对于降低含有这种络合物的组合物在 UVA 和 UVB 波长范围内保持高 SPF 时所需的敷用厚度尤其有用。

这些稳定的 Ti - Sn - O 络合物的毫微级簇状物在 PH>1 的水溶液中不聚集，在温度高达 290℃时是干燥的粉末。它们在颗粒大小约为 20 埃—100 埃时具有最佳的 UV 吸收度。虽然目前还没有完全清楚，但据信在较高温度下反应时，增加 PH 值可以使产物粒径变大。

5

因此，反应得到的络合物是非常新颖的，并且正如前面所指出的，能特别有效地用在用作 UV 吸收剂的组合物中。

本发明中新颖稳定的毫微级簇状物可用在很多防紫外线辐射的组合物中，例如在家具擦光漆、防晒剂、涂料、瓷釉、塑料制品和其它使用 UV 吸收剂的物品中，但我们将特别描述它们在局部敷用的防晒剂组合物中的作用。本发明的 Ti - Sn - O 与柠檬酸盐的络合物的毫微级簇状物，无论是干燥粉末还是 40%甘油或水溶液，其特别有用的一个特性是，它们可以和常用的润肤剂、表面活性剂、润湿剂/湿润剂、PH 调节剂、增厚剂/成膜剂、防晒滤过剂、香料、着色剂、络合剂、防腐剂以及类似物质制成乳化剂，目前通常是用来制成以乙醇或水为基质的具有不同 SPF 的防晒组合物。下面是这些添加剂的特定的实例。

15

润肤剂：

20

十六烷基酯、乳酸十六烷基酯、棕榈酸十六烷基酯、玉米油、己二酸二异丙酯、二亚油酸二异丙酯二聚物、葡萄籽油、氢化蓖麻油、氢化椰子油、氢化豆油、棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、乳酸十二烷基酯、马来酸化豆油、辛基十二烷醇、异壬酸辛酯醚、透明质酸钠、可溶性胶原、角鲨烯、甾醇酯以及类似物。

25

表面活性剂：

30

鲸磺基硬酯基(cetearyl)醇、十六烷醇、DEA-十六烷基磷酸盐、月桂基醚(laureth)磺基琥珀酸二钠、乙二醇二硬脂酸酯、羊毛脂醚(Laneth)-40、十二烷基乳酸酯、十二烷基硫酸镁、油基醚(Oleth)-3、PEG-2 二异壬酸酯、PEG-150、PEG-15 椰油酰胺(cocamine)、PEG-40 氢化蓖

麻油、PEG-8 月桂酸酯、PEG-20 硬脂酸酯、聚山梨醇酯 20、PPG-4 十四烷基醚乙酸酯、月桂酸脱水山梨糖醇酯、硬脂酸脱水山梨糖醇酯、硬脂酸酯-10 以及类似物。

5 润湿剂/湿润剂:

甘油、丁二醇、丙二醇、透明质酸钠、库拉索芦荟、葡萄糖、甘油醚(Glycereth)-26、甘油醚(Glycereth)-7 三乙酸盐、乳酸、乳糖、PEG-6、PEG-32 以及类似物。

10 PH 调节剂:

三乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化铵、柠檬酸、磷酸氢二钠、羟基乙酸、氢氧化钾、氨甲基丙醇以及类似物。

增厚剂/成膜剂:

15 丙烯酸/丙烯酸酯共聚物、丙烯酸聚合物(Carbomer)934、丙烯酸聚合物(Carbomer)941、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、黄原胶、铝硅酸镁以及类似物。

防晒滤过剂:

20 甲氧基桂皮酸辛酯、辛基二甲基 PABA、二苯甲酮 1、二苯甲酮 3、二苯甲酮 9、Drometrizole、水杨酸辛酯、苯基苯并咪唑-5 磺酸以及类似物。

25 正如人们将认识到的,这种组合物中也经常需要含有着色剂和香料,这些和其它所提到的添加剂以其能达到常规效果的常规剂量加入组合物中。

下面用实施例来描述本发明,提供这些实施例仅是为了阐述对本发明。

实施例 1

将 25ml (8.4×10^{-2} 摩尔) 异丙氧基钛与 100 ml 1 M HCl (0.1 摩尔 HCl; 5.56 摩尔 H_2O) 混合来制备基于二氧化钛的毫微级簇状物, 最初得到的是浑浊溶液, 溶液在 2 小时以内变清。溶液放置 2 小时—1 天后, 将溶液旋转蒸发, 然后在 80℃干燥。然而, 产物形成了白色的凝固物, 凝固物甚至在浓缩的 HCl 中也不溶解。也观察到在室温时当 PH>1 时有沉淀生成。

既然在氧化钛毫微级簇状物表面上的活性羟基是造成颗粒聚集的原因, 因此将这些基团中和, 并且用柠檬酸三钠二水合物 (Na_3C) 络合。

将 1.3 g 二氧化钛毫微级簇状物溶解在 2 ml 水中, 向其中滴加溶于 3 ml 水中的 1.5 g 柠檬酸三钠二水合物 (Na_3C), 所滴加的 1.5 g 柠檬酸三钠二水合物能足以使 PH 值增加到 4。加入 3.0 g Na_3C 使 PH 值增加到 7。在 80-90℃真空干燥后, 得到的白色粉末可以加热到 270℃而不出现不溶解现象, 这表明毫微级簇状物表面上的 Ti-OH 已经被有效地络合了。

在 200℃和空气中退火几小时的、其摩尔比为 1:1 的毫微级簇状物与柠檬酸三钠, 其水溶液 UV 可见光谱表明, 随着溶剂的减少, 其在 360 - 200 nm 波长范围内的消光系数持续增加。柠檬酸盐对于 210 - 200 nm 波长范围的光吸收仅起很小的作用。基于氧化钛毫微级簇状物重量所测得的消光系数是 300 nm-5600 cm^{-1} 和 320 nm-2300 cm^{-1} 。

实施例 2

将 25ml (8.4×10^{-2} 摩尔) 异丙氧基钛与 100 ml 1 M HCl (0.1 摩尔 HCl; 5.56 摩尔 H_2O) 混合来制备二氧化钛毫微级簇状物与 Sn 在水中的电荷转移络合物, 最初得到的是浑浊溶液, 溶液在 2 小时以内变清。溶液放置 2 小时—1 天后, 将已经过滤过的、溶于 20 ml MeOH

的 3.125 g SnCl_2 (1.65×10^{-2} 摩尔) 在搅拌条件下加入到未浓缩的氧化钛毫微级簇状物溶液中。得到的产物是黄色的, 这表示 Ti - Sn - O 表面络合物已经形成。

5 其它加入锡的方法是为了使混合物中水的加入量最小, 因为在后面的步骤中水必须除去。这些方法包括, 将 3.33×10^{-3} 摩尔 SnCl_2 溶于 0.826 ml 浓 HCl (3.47×10^{-2} 摩尔 H_2O ; 9.91×10^{-3} 摩尔 HCl), 然后加入到 8.4×10^{-3} 摩尔异丙氧基钛中。产物呈现出非常明亮的橙色, 并且随后发出约几秒钟的橙色光芒。

10

起初将 1 ml 水加入混合物中后, 生成了黄色沉淀。然而, 再加入 2 ml 水后已足以使混合物变成黄色澄清溶液。通过将稀释后的溶液加热到 70°C 可以使溶液的可见光和 UV 吸光度增加, 其中加热后的溶液中又出现了沉淀。

15

因为经过几天后在这些溶液中出现了沉淀, 所以再重复上面的实验步骤, 只是有一个添加步骤, 即向混合物中另外加入 0.7×10^{-2} 摩尔异丙氧基钛来封闭表面上化学吸附的 Sn, 该化学吸附的 Sn 是引起相分离的原因。经过这种处理约 2 分钟后, 得到了黄色澄清溶液, 溶液

20

虽然可以将这些三层毫微级簇状物的溶液在 $50 - 60^\circ\text{C}$ 干燥以形成能在水中再次溶解的酸性很强的黄色粉末 (Ti - Sn - O), 但是当加热到 200°C 短至 10—20 分钟时就会使粉末变得不溶。

25

就像单组分的氧化钛毫微级簇状物一样, 将 Ti - Sn - O 毫微级簇状物表面上的活性基团也用 Na_3C 络合, 以将酸性中和并且使毫微级簇状物热稳定。将溶液在 90°C 真空蒸发后生成干燥的黄色粉末, 得到的粉末能在水和甘油中迅速地溶解, 溶解度是 40% 重量比。

30

并不需要将 Ti - Sn - O 溶液用 Na₃C 完全中和掉。在一个典型的制备步骤中，将 0.771 g Ti - Sn - O 溶于水，与 0.385 g Na₃C 在水中混合，用 1 N 的 NaOH 溶液（1.5 ml）中和到 PH=5。用这种方法制备的黄色粉末可以在 270℃和空气中退火 15—30 分钟并且能在水和甘油中再溶解。

将两种粉末每一种都溶于水制成 5%水溶液，含有不同量的 Ti - Sn - O 和 Na₃C，并且用氢氧化钠中和到 PH=5，从位于两个石英片之间的 15 微米厚度的园管中得到了其 UV-可见光谱。如附图 1 所示，Sn 与二氧化钛毫微级颗粒的络合物，其光谱朝着可见区有明显移动。

通过在 270℃和空气中退火过而具有最高的 Ti - Sn - O 含量和最大密度的粉末，正如所预期的那样，在近 UV 区具有最高的消光系数。在表 I 中比较了附图 1 中 TiO₂: Na₃C 的重量比为 1:1 的络合物与 58%（重量）的 TiO₂ 水溶液的消光系数（cm⁻¹）。

表 I

	280 nm	300 nm	320 nm
TiO ₂	13,560	5600	2300
Ti-Sn-O	31,840	17,910	6900

270°C（退火）

退火的是含有 58%（重量）TiO₂、9%（重量）SnCl₂、11%（重量）Na(+）、22%（重量）柠檬酸盐的组合物。

- 曲线 1：另外在 270℃下再退火 5 分钟
- 曲线 2：另外在 200℃下再退火 10 分钟
- 曲线 3：在 110℃下退火 15 分钟

下面退火的是含有 24%（重量）TiO₂、11%（重量）SnCl₂、15%

（重量）Na(+)、50%（重量）柠檬酸盐的组合物。

- 曲线 4: 在 200℃下退火 15 分钟
- 曲线 5: 另外在 270℃下再退火 15 分钟

5

实施例 3

制备 Ti - Sn - O 络合物含量不同的两种油包水化妆品制剂（A 和 B），其中 A 中 Ti - Sn - O 络合物含量为 3%（重量），B 中含量为 5%（重量）。这种 Ti - Sn - O 络合物是通过将 40 重量份的络合物用 60 重量份的甘油和 60 重量份的水稀释制备的。将混合物在 100℃煮沸约 1 小时直到所有的固体（络合物）溶解并且蒸发掉水分。得到了一种浓的、淡黄的澄清溶液。将上述溶液以 7.5%（重量）的量加入到下面的组分中制备制剂 A（含有 3%(重量)纯 Ti - Sn - O），以 12.5%（重量）的量加入到下面的组分中制备制剂 B（含有 5%(重量比)纯 Ti - Sn - O）。

上面提到的各组分列于表 II 中，其中的比例是重量百分比。

表 II

	<u>A</u>	<u>B</u>
十六烷基二甲聚硅氧烷	2.50	2.50
软脂酸辛基酯	4.00	4.00
硬脂酸辛基酯	1.50	1.50
十六烷基二甲聚硅氧烷	1.00	1.00
氢化蓖麻油	0.50	0.50
微晶蜡	1.00	1.00
环甲聚硅氧烷	7.50	7.50
二亚油酸二异丙酯二聚物	2.00	2.00
新戊酸辛基十二烷酯	9.50	7.50

Ti-Sn-O/甘油	7.50	12.50
蒸馏水	61.75	58.70
	<u>A</u>	<u>B</u>
NaCl	0.60	0.60
苯氧基乙醇	0.50	0.50
香料（Pritania 33133T）	0.15	0.20

附图 2 是配制到化妆品基质中的含量为 5%（重量）的微粒化 TiO₂ 与含有 5%（重量）Ti - Sn - O : Na₃C 为 3:1 的制剂（上面的制剂 B）的吸光度的比较，其中 3:1 Ti - Sn - O : Na₃C 先以 40%（重量）的量溶于甘油，然后再分散到化妆品基质中。在低于 320 nm 波长时 Ti - Sn - O 混合物的吸光度明显升高，但是在高于 320 nm 波长时，微粒化 TiO₂ 的频率独立（非色散）散射明显占支配地位。

附图 3 和 4 显示制剂 A 和 B 的体外 SPF（防晒因子）的计算值。下表是这些计算值。

附图 3 中的值

					波长	吸光度	MPF		
					290	0.65	4.45		
					245	0.50	3.85		
					300	0.54	3.45		
					305	0.47	2.95		
					310	0.40	2.5		
					315	0.33	2.15		
					320	0.27	1.85		
					<u>测试 1</u>	<u>测试 2</u>	325	0.22	1.65
防晒因子:	2.2	0.1	2.5	0.4	330	0.19	1.55		
					335	0.15	1.4		
平均吸光度比:	0.5	0.02	0.27	0.02	340	0.13	1.36		
					345	0.11	1.3		
					350	0.11	1.3		

355	0.06	1.2
360	0.06	1.2
365	0.06	1.2
370	0.06	1.15
375	0.06	1.15
380	0.06	1.15
385	0.06	1.15
390	0.06	1.15
395	0.04	1.1
400	0.04	1.1

附图 4 中的值

					波长	吸光度	MPF
					290	0.39	2.45
					245	0.34	2.20
					300	0.32	2.10
					305	0.28	1.90
					310	0.23	1.70
					315	0.18	1.50
					320	0.15	1.40
					325	0.11	1.30
					330	0.10	1.25
防晒因子：	<u>测试 1</u>		<u>测试 2</u>		335	0.06	1.15
	1.6	0	1.7	0.2	340	0.06	1.15
平均吸光度比：	0.14	0.03	0.21	0.03	345	0.06	1.15
					350	0.04	1.10
					355	0.04	1.10
					360	0.02	1.05
					365	0.02	1.05
					370	0.02	1.05
					375	0.02	1.05
					380	0.02	1.05

	385	0.02	1.05
	390	0.02	1.05
	395	0.02	1.05
	400	0.02	1.05

5 很明显在制备局部涂敷用的、防紫外线辐射的组合物过程中，毫微级簇状物加入到载体中的剂量依据所需防护程度（SPF）而定。毫微级簇状物加入到载体中以提供所需 SPF 的剂量能通过常规的实验方法并根据前面的实施例确定，这些实施例计算了加入了不同剂量毫微级簇状物的作为例证的载体中的 SPF。

10 虽然本发明已经用优选的实施方式描述了，但这并不是把本发明保护的范围限制在这些特定的实施方式中，相反，对本发明的改变、改进和等同实施方式亦包括在权利要求所确定的本发明的精神及本发明的保护范围中。





