

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019021.2

[51] Int. Cl.

A61K 8/29 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
D06M 11/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577138C

[51] Int. Cl. (续)

D06M 11/46 (2006.01)

G03C 1/815 (2006.01)

[22] 申请日 2004.7.5

[21] 申请号 200480019021.2

[30] 优先权

[32] 2003.7.3 [33] GB [31] 0315656.9

[86] 国际申请 PCT/GB2004/002891 2004.7.5

[87] 国际公布 WO2005/002538 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.4

[73] 专利权人 奥克松尼卡有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 乔治·巴里·帕克 巴里·福莱特
约翰·诺兰德

[56] 参考文献

WO9960994A1 1999.12.2

EP526712A1 1993.2.10

US3293037A 1966.12.20

US5441726A 1995.8.15

US6436374B1 2002.8.20

US5736308A 1998.4.7

WO0140114A1 2001.6.7

JP2000-169339A 2000.6.20

US3317321A 1967.5.2

审查员 王 宏

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有
限责任公司

代理人 王达佐 韩克飞

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

金属氧化物制剂

[57] 摘要

本发明公开了一种组合物，其包含会受 TiO_2 和/或 ZnO 存在的不利影响的成分，及掺杂有其它元素的 TiO_2 和/或 ZnO ，和/或还原的 ZnO 。

1. 组合物，包含在 TiO_2 和/或 ZnO 存在下会受 UV 光的不利影响的成分，和掺杂有其它元素的 TiO_2 和/或 ZnO ，和/或还原的 ZnO ，其中所述组合物包含未掺杂的或未还原的 TiO_2 和/或 ZnO 。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述其它元素为锰、钒、铬或铁。
3. 如权利要求 2 所述的组合物，其中所述其它元素为 Mn^{3+} 。
4. 如前述任一权利要求所述的组合物，其中所述其它元素的含量为 0.05-10%摩尔比。
5. 如权利要求 4 所述的组合物，其中所述其它元素的含量为 0.05-2%摩尔比。
6. 如权利要求 1-3 或 5 中任一权利要求所述的组合物，其包含掺杂的二氧化钛。
7. 如权利要求 6 所述的组合物，其中所述二氧化钛为金红石形式。
8. 如权利要求 1 所述的组合物，其包含还原的氧化锌。
9. 如权利要求 1-3、5、7 或 8 中任一权利要求所述的组合物，其中所含的掺杂和/或未掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO 被有无机或有机包衣包被。
10. 如权利要求 9 所述的组合物，其中所述无机包被是铝、锆或硅的氧化物，并且所述有机包被是一种或多种选自多元醇、胺、烷醇

胺、聚合有机硅氧烷化合物、亲水性聚合物和表面活性剂的有机材料。

11. 如权利要求 1-3、5、7、8 或 10 中任一权利要求所述的组合物，其包含 0.5-20%摩尔比的所述掺杂的 TiO_2 或 ZnO 或还原的 ZnO 。

12. 如权利要求 1-3、5、7、8 或 10 中任一权利要求所述的组合物，其中所述掺杂的或还原的氧化物具有 1-200 nm 的粒度。

13. 如权利要求 1-3、5、7、8 或 10 中任一权利要求中任一权利要求所述的组合物，其中所述掺杂的或还原的氧化物具有 100-500 nm 的粒度。

14. 如权利要求 1 所述的组合物，其为 UV 防晒组合物。

15. 如权利要求 1 所述的组合物，其适用于化妆品用途。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的组合物，其与配方相同但不含所述掺杂有其它元素的 TiO_2 和/或 ZnO 或所述还原的氧化锌的组合物相比 UV 吸收损失率低至少 5%。

17. 如权利要求 1-3、5、7、8、10、14 或 15 中任一权利要求所述的组合物，其含有会受 TiO_2 和/或 ZnO 的不利影响的 UV 防晒剂。

18. 如权利要求 17 所述的组合物，其中所述 UV 防晒剂是有机防晒剂，所述有机防晒剂选自是对氨基苯甲酸、其酯或衍生物，甲氧基肉桂酸酯，二苯甲酮，二苯甲酰基甲烷， β,β -苯基丙烯酸烷基酯，三嗪，樟脑衍生物，有机颜料，基于硅氧烷的防晒剂以及 2-苯基苯并咪唑基-5-磺酸，苯基二苯并咪唑基磺酸或 2-苯基苯并咪唑基-5-磺酸和苯基二苯并咪唑基磺酸的盐。

19. 如权利要求 16 所述的组合物, 其中 UVA 吸收损失对 UVB 吸收损失的比例的变化率低于配方相同但所含 TiO_2 和/或 ZnO 未掺杂的组合物。

20. 如权利要求 19 所述的组合物, 其中由于 UVA 吸收损失率降低, 所述比例的变化率更高。

21. 如权利要求 14、15 或 18-20 中任一权利要求所述的组合物, 包含 0.1-20%重量比的有机防晒剂。

22. 如权利要求 14、15 或 18-20 中任一权利要求所述的组合物, 包含以下成分中的一种或多种: 脂肪物质、有机溶剂、硅氧烷、增稠剂、缓和剂、UVB 防晒剂、消泡剂、润湿剂、香味保持剂、表面活化填充剂、螯合剂、阳离子聚合物、阴离子聚合物、非离子聚合物或两性聚合物、推进剂、碱化剂或酸化剂、着色剂、金属氧化物颜料、维生素、抗氧剂、抗老化因子和稳定剂。

23. 如权利要求 14、15 或 18-20 中任一权利要求所述的组合物, 其为防晒剂。

24. 如权利要求 14、15 或 18-20 中任一权利要求所述的组合物, 其为洗液、凝胶、分散体、乳膏、乳状物、粉末或固体棒的形式。

25. 如权利要求 23 所述的组合物, 其包含水分散性和油分散性的 TiO_2 和/或 ZnO 。

26. 如权利要求 1-3、5、7、8 或 10 中任一权利要求所述的组合物, 其包括一种或多种聚合材料。

27. 如权利要求 26 所述的组合物, 其中所述受 TiO_2 和/或 ZnO 的

不利影响的成分的物理性质发生了变化。

28. 如权利要求 27 所述的组合物, 其中所述物理性质为可拉伸强度。

29. 如权利要求 27 所述的组合物, 其中所述物理性质为颜色。

30. 如权利要求 26 所述的组合物, 其中所述聚合材料是热塑性的。

31. 如权利要求 26 所述的组合物, 其中所述聚合材料是热固性的。

32. 如权利要求 26 所述的组合物, 其为三维物品的形式。

33. 如权利要求 26 所述的组合物, 其为膜的形式。

34. 如权利要求 33 所述的组合物, 其为摄影胶卷的形式, 其中所述摄影胶卷含有一种或多种染料或染料联结剂, 且任意地含有卤化银。

35. 如权利要求 26 所述的组合物, 其为涂料组合物的形式。

36. 如权利要求 35 所述的组合物, 其为油漆或清漆的形式。

37. 如权利要求 1-3、5、7、8、10、14、15、18-20 或 27-36 所述的组合物, 其中所述受 TiO_2 和/或 ZnO 的不利影响的成分为烯属不饱和化合物或具有不稳定氢原子的化合物。

金属氧化物制剂

本发明涉及金属氧化物制剂，特别是 UV 屏蔽组合物，所述组合物包括那些含有这些氧化物并适用于化妆品和局部药物用途的组合物，以及含有其的聚合组合物。

与暴露于阳光相关的结果是公知的。所以，皮肤暴露于 UVA 和 UVB 光可能会导致，例如晒黑，过早老化和皮肤癌。

商业防晒剂通常含有可以反射和/或吸收 UV 光的成分。这些成分包括，例如，诸如氧化锌和二氧化钛的无机氧化物以及有机防晒剂。

大多数有机防晒剂仅能吸收 UVA-UVB 波谱中的部分光，其结果就是如果要想获得覆盖整个 UVA-UVB 波谱的屏蔽效果，通常需要使用不同有机防晒剂的组合。一些有机防晒剂和防晒剂组合物的其它成分对 UV 光是稳定的，而其它成分则是光敏感的，且/或可被 UV 光激发后降解所述组合物中的其它组分。

二氧化钛和氧化锌通常以“微”或“超细”(20-50nm)颗粒(所谓的微反射体)的形式组方，因为根据瑞利法则，尺寸小于入射光波长 10% 的颗粒可以散射光，其中所述散射光的强度与所述波长的四次幂成反比。因此，这些颗粒可以散射波长从 280 或 290nm 到 315/320nm 的 UVB 光，和 UVA 光(波长从 315/320nm 到 400nm)，以及波长更长的可见光，防止晒黑同时在皮肤上保持不可见。

然而，二氧化钛和氧化锌也可以有效地吸收 UV 光，通过最初形成电子空穴配对导致形成超氧化物和羟基自由基，其进而可能对所述组合物的其它成分造成损伤。TiO₂ 的锐钛矿(anatase)和金红石(rutile)晶形是半导体，分别具有 3.23 和 3.06eV 的带隙能量，对应约 385nm 和 400nm 的光(1eV 相当于 8066cm⁻¹)。所以，当提供较好的波长覆盖范围时，这些氧化物会促进有机防晒剂的降解，并引起所述制剂中其它成分的降解，所述有机防晒剂包括 UVA 有机防晒剂，如羟苯甲酮。曾试图通过包衣降低 TiO₂ 和 ZnO 的不利作用，但是包衣却不总是有

效。

现在意外的发现,根据本发明,任何会受 TiO_2 和/或 ZnO 的不利影响的化合物特别是有机防晒剂的降解是可以被延缓的,前提是含有这些化合物的组合物中含有掺杂有其它元素的氧化锌或二氧化钛和/或还原的氧化锌来替代“普通” TiO_2 和/或 ZnO 或作其补充。换言之,通过在防晒剂组合物等中使用这些掺杂的或还原的材料而不是单独的普通二氧化钛或氧化锌,其可以提供,例如,用等量有机防晒剂获得更好的 UV 光防护的组合物,或者具有相同的 UV 光屏蔽效果但含有更少有机防晒剂的组合物。所以,通过引入掺杂的和/或还原的材料,确实可能提供全天防护的防晒剂。

所以,本发明提供了一类组合物,所述组合物包含至少一种会受 TiO_2 和/或 ZnO 存在的不利影响(当然,通常所述不利作用是在 TiO_2 和/或 ZnO 存在下由 UV 光引起的),和掺杂有其它元素的 TiO_2 和/或 ZnO , 和/或还原的氧化锌。

在所给出的内容中,本领域所属人员可清楚了解所述不利作用是否存在,以及在何种条件下存在。对不同的产品和不同的最终用途,所述作用是否为不利作用,及相关条件可能是不同的。例如,对防晒剂和用于人体的化妆品和局部使用的其它组合物而言,人们关注的是,当所述组合物在 TiO_2 和/或 ZnO 存在下,暴露于强度相当于中午的地中海阳光,或 10mW 每平方厘米强度的波长 290nm 到 400nm 的 UV 光 8 小时的情况下,对所述组分的不利作用。在所述组合物并未用于人体时,例如油漆和涂料,所关注的是只有当所述组合物长时间(例如一周,一个月或一年)暴露或在较苛刻的条件下才会变得明显的对所述组分的不利作用。在优选实施方案中,我们关注的是用于上述条件时会发生任何化学变化(通常化学变化会使得所述组合物的功效降低,或降低其使用寿命)的组分。

受 TiO_2 和/或 ZnO 的不利影响的成分通常是那些对自由基攻击敏感的成分。它们本质上可以是稳定的;这种攻击与均键裂解能(homolytic bond dissociation energy)有关。这些成分包括诸如聚合物的大分子和例如具有不饱和烯键或含有不稳定氢原子如叔氢原子或包括

氯在内的其它不稳定物质的小分子。自由基攻击还可以破坏小分子和诸如聚酰胺或聚脂的大分子的酰胺连接或酯连接。

TiO₂ 或 ZnO 的存在可导致所述成分的物理性质改变。对聚合物, 这可能是例如在断裂时的可拉伸强度或伸长率的改变; 而对小分子, 所述自由基攻击通常导致其化学结构的改变, 从而引起诸如熔点、沸点和粘度的物理性质改变, 以及其功能参数的改变, 或者, 在某些情况下, 毒性的改变。当然, 所有这些改变的检测都是本领域所述技术人员显而易见的。

本发明特别适用于适合化妆品或药物用途的 UV 防晒组合物。“适合化妆品或药物用途的 UV 防晒组合物”是指具有 UV 防晒活性的任意化妆品或局部药物组合物, 即包括其基本功能可能不是防晒的组合物。应该理解, 所述掺杂的 TiO₂/ZnO 或还原的 ZnO 可以是所述组合物中具有 UV 防晒活性的唯一组分, 即所述组合物并不一定必须含有机 UV 防晒剂。然而, 所述组合物却含有会受 TiO₂ 和/或 ZnO 的不利作用影响的组分。应当理解, 所述组合物还可以含有未掺杂或还原的 TiO₂ 和/或 ZnO。

可被降解的有机成分通常是 UV 防晒剂。当暴露于 UV 光时, 某些成分通常是有机防晒剂对这样的光是相当稳定的, 但是, 当在氧化二钛或氧化锌存在的条件下暴露于 UV 光时, 却被降解。因此, 使用这样的组合不能满意地配制全波谱的防晒剂。然而, 如果使用掺杂的二氧化钛或掺杂的或还原的氧化锌来替代(部分或完全)普通 TiO₂/ZnO, 所述有机防晒剂就不会以相同方式降解。所以, 本发明提供了增大所述防晒制剂的 UV 波谱的方法, 包括向所述制剂中引入掺杂的 TiO₂ 和/或掺杂的或还原的 ZnO, 其中所述制剂含有在氧化二钛和/或氧化锌存在时受 UV 光的不利作用影响的有机防晒剂。本发明还提供一类组合物, 其含有受 UV 光(在未掺杂的 TiO₂ 和/或 ZnO 存在时)的不利作用影响的有机防晒剂和掺杂的 TiO₂ 和/或掺杂的或还原的 ZnO。

在优选实施方案中, 所述组合物由于源自 TiO₂ 和/或 ZnO 的自由基攻击造成的 UV 吸收损失率与除不含所述掺杂其它元素的 TiO₂ 和/

或 ZnO 或还原的氧化锌外配方相同的组合物的损失率相比优选至少低 5%。因此,如果在至少一部分所述 UVA 和/或 UVB 波谱中的所述 UV 吸收损失率(暴露于 UV)为 X,则被降解的所述有机成分量所具有的吸收损失率为 Y,且 Y 高于 X,优选高至少 5%,而掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO 和/或还原的 ZnO 的量使所述损失率由 Y 降低至 X。本发明还提供了掺杂的 TiO_2/ZnO 或还原的氧化锌降低防晒剂组合物的 UV 吸收损失率的用途,所述组合物包含一种或多种受 TiO_2 和/或 ZnO 的不利作用影响的有机防晒剂。本发明还提供了提高有机防晒剂组合物效力(提高稳定性)的方法,包括向所述组合物中引入掺杂的 TiO_2/ZnO 和/或还原的氧化锌,其中所述组合物包含一种或多种在 TiO_2 和/或 ZnO 存在下会被 UV 光降解的成分。有时所述降解产物(分解的化学物质)是有毒的。因此,本发明还提供了降低 UV 防晒剂组合物中毒性化合物生成的方法,包括向其中引入掺杂的 TiO_2/ZnO 和/或还原的 ZnO。

然而,其它有机成分也很容易受到自由基攻击,所产生的降解产物可能导致所述 UV 防晒剂降解。

然而,应该理解之一原理还可应用于化妆品之外的组合物。当所述组合物中存在不会被 UV 光降解,但在 UV 光存在下与 TiO_2 和/或 ZnO 接触时会被自由基攻击而降解的特定有机成分时,所述有机成分的变化可通过测定所述组合物的一种或多种物理性质的变化来跟踪。这些物理性质可以包括粘度、熔点和沸点。

吸收损失率可通过如下方法测定,用具有适当波长的 UV 光对给定厚度的含有和不含所述掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO 组合物样品进行照射,并在给定时间段内,通常为 60 分钟,测定所述组合物的 UV 光吸收,获得该时间段内对实验波长的图线并测定所述曲线下的面积,由此可计算出所述损失率。很明显,所述曲线下的面积越小,损失就越少。对 UVA 吸收,考虑的波长为 320nm 到 400nm 特别是 340nm 到 390nm。

尽管 UV 吸收损失的任意降低都是有利的,但是通常期望所述掺杂氧化物的存在应该将 UV 吸收率降低至少 5%,优选为至少 10%,更有选为至少 15%,特别优选至少 20%,最优选为至少 40%。

适于化妆品用途的本发明组合物可以是,例如,唇膏,包括抗皱

配方的例如乳膏形式的皮肤抗衰老组合物，包括磨砂、乳膏和洗液的剥离制剂，例如扑面粉和乳膏形式的皮肤光亮组合物，包括乳膏和洗液的适于手部的制剂，润湿制剂，保护头发的组合物例如调节剂(conditioner)、香波、发漆以及发罩(hair masks)和发胶，包括擦拭霜、洗液和凝胶的皮肤清洗组合物，眼影和腮红，肤色调节剂和乳清，以及诸如沐浴乳的洗涤产品，包括泡沫浴、浴油的洗浴产品，但优选为防晒剂。在这一点上，我们应该指出，本文所用的“化妆品 UV 防晒组合物”的表述包括用于皮肤的任意组合物，其可在皮肤上留下残余物，例如一些洗涤产品。本发明组合物可用作提供 UV 光保护的任何常规制剂。所述组合物也可以是适于局部应用的药物组合物。这些组合物特别适用于患有受 UV 光不利作用影响的皮肤病患者，比如那些多形性日光疹(polymorphous light eruption)加重的患者。

可用于本发明组合物中的有机防晒剂包括任何对 UV 光具有防护作用的常规防晒剂，如果没有其它可被 TiO_2 和/或 ZnO 降解的成分，则所述防晒剂本身会被 TiO_2 和/或 ZnO 降解。适合的防晒剂罗列在里昂的癌症研究国际协会(International Agency for Research on Cancer, Lyon)2001 年出版的癌症预防 IARC 手册(IARC Handbook of Cancer Prevention)，第 5 卷，防晒剂中，并包括：

- (a) 对氨基苯甲酸类(PABA)，(UVB 吸收剂)其酯类及衍生物，例如，戊基二甲基-PABA；乙基二羟基丙基-PABA；乙基己基二甲基-PABA；乙基-PABA；甘油基-PABA 和 4-双-(聚乙氧基)-PABA；
- (b) 肉桂酸酯类(UVB)，特异是包括肉桂酸甲酯和甲氧基肉桂酸酯如甲氧基肉桂酸辛基酯；甲氧基肉桂酸乙酯，特别是对甲氧基肉桂酸-2-乙基己基酯，对甲氧基肉桂酸异戊基酯，或其与肉硅酸二异丙基酯的混合物，4-甲氧基肉桂酸-2-乙氧基乙酯，DEA-甲氧基肉桂酸酯(对甲氧基羟基肉桂酸酯的二乙醇胺盐)或 α,β -二-(对甲氧基肉桂酰)- α' -(2-乙基己氧基)-甘油，以及甲基肉桂酸二异丙基酯；
- (c) 二苯甲酮类(UVA)，例如 2,4-二羟基-二苯甲酮；2-羟基-4-

- 甲氧基-二苯甲酮; 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-二苯甲酮;
2,2'-二羟基-4-甲氧基-二苯甲酮; 2,2',4,4'-四羟基-二苯甲酮
和 2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、苯磺酸及其钠盐;
2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5-硫代二苯甲酮钠和羟苯甲酮;
- (d) 二苯甲酰基甲烷类(UVA), 如丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷,
特别是 4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷;
- (e) 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸 UVB 和苯基二苯并咪唑磺酸及它
们的盐;
- (f) β,β -二苯基丙烯酸烷基酯类(UVB), 例如 α -氰基- β,β -二苯基
丙烯酸烷基酯类, 如氰双苯丙烯酸辛酯(octocrylene);
- (g) 三嗪类(UVB), 比如 2,4,6-三苯氨基-(p-碳-2-乙基-己基-1-
氧)-1,3,5-三嗪, 以及辛基三嗪酮, 例如乙基己基三嗪酮和
二乙基己基 butamido 三嗪酮;
- (h) 樟脑衍生物类(通常是 UVB), 如 4-甲基苯亚甲基和 3-苯亚
甲基樟脑和对苯二亚甲基二樟脑磺酸(UVA), 苯亚甲基樟
脑磺酸, 樟脑苄烷铵甲基硫酸盐(camphor benzalkonium
methosulphate)和聚丙烯酰氨基甲基苯亚甲基樟脑;
- (i) 有机颜料防晒剂, 例如亚甲基双-苯并三唑四甲基丁基苯
酚;
- (j) 基于硅氧烷的防晒剂, 例如二甲基硅氧烷二乙基苯亚甲基
丙二酸酯;
- (k) 水杨酸酯类(UVB), 如水杨酸一缩二丙二醇酯; 水杨酸乙
二醇酯, 水杨酸乙基己基酯, 水杨酸异丙基苯基酯, 水杨
酸甲酯, 水杨酸苯基酯, 3,3,5-三甲基水杨酸酯和 TEA-水
杨酸酯(2-羟基苯甲酸和 2,2',2''-次氨基三(乙醇)的化合
物);
- (l) 邻氨基苯甲酸酯类(UVA)如邻氨基苯甲酸薄荷基酯
(Menthyl Anthranilate)以及 bisimidazylate(UVA), 二烷基三
油酸酯(UVB), 5-甲基-2-苯基苯并噁唑(UVB)和尿刊酸
(urocanic acid)(UVB)。

一些化合物对 UVA 和 UVB 都有效。包括 anisortriazine (不对称三嗪), 亚甲基双苯并三唑基四甲基丁基苯酚和三唑甲酚三硅氧烷 (Mexoryl XL)。

在所述组合物中, 所述有机防晒剂的浓度通常为所述组合物重量的 0.1-20%重量比, 优选为 1-10%重量比, 且特别优选为 2-5%重量比。

在通常为水性的所述组合物中, 所述金属氧化物的优选浓度为约 0.5-20%重量比; 优选为约 1-10%重量比, 且更优选为约 3-8%重量比, 特别优选为约 4-7%重量比, 例如 4-6%重量比, 如约 5%重量比。

所述组合物可以是例如洗液(粘度通常为 4,000-10,000 mPas)如较浓稠的洗液, 凝胶, 泡状分散体系, 乳膏(粘度通常为 10,000-20,000 mPas 的流体乳膏或粘度为 20,000-100,000 mPas 的乳膏), 乳状液, 粉末, 固体棒(solid sticks)的形式, 并可任意包装为气溶胶并以泡沫或喷雾形式提供。

所述组合物可以含有任何可用于这些制剂中的组分, 包括脂肪物质, 有机溶剂, 硅氧烷, 增稠剂, 液体和固体润肤剂, 缓和剂, 其它 UVA, UVB 或宽波段防晒剂, 消泡剂, 抗氧剂如丁基羟基甲苯, 缓冲剂如含有诸如三乙醇胺或氢氧化钠的碱的乳酸, 植物提取物如芦荟, 矢车菊, 北美金缕梅(witch hazel), 接骨木花(elderflower)和黄瓜, 活性增强剂, 润湿剂和保湿剂如甘油、山梨醇、2-吡咯烷酮-5-羧酸酯、二丁基邻苯二甲酸酯、明胶和聚乙二醇, 香料, 防腐剂如对羟基苯甲酸酯, 表面活性剂, 填充剂和增稠剂, 多价螯合剂, 阴离子聚合物、阳离子聚合物、非离子聚合物或两性聚合物或其混合物, 推进剂, 碱化或酸化试剂, 着色剂和粉末包括粒度从 100nm 到 20000nm 的金属氧化物颜料如氧化铁和常规的(未掺杂的)TiO₂ 和 ZnO。

化妆品组合物的其它组分, 例如一些表面活性剂, 在 UV 光存在的条件下可分解某些防晒剂。同样众所周知 TiO₂ 和 ZnO 可降解某些有机防晒剂如羟苯甲酮, 和抗氧剂例如维生素如维生素 A、B、C 和 E, 以及抗衰老因子如烟酰胺, 类维生素 A(retinoid)和辅酶 MEQ10 等等。应当理解, 将所述掺杂的 TiO₂ 和/或 ZnO 和/或还原的 ZnO 与这些防晒剂一起使用特别有效。这是因为 TiO₂ 和 ZnO 通常具有正的 UV 吸收作

用。所以，通过使用掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO 和/或还原的 ZnO ，有可能使用更少的抗氧化剂或使得所述制剂更加持久。

所述有机溶剂通常选自低级醇和多元醇例如乙醇，异丙醇，丙二醇，甘油和山梨醇，以及二氯甲烷，丙酮，乙二醇单乙基酯，二甘醇单丁基醚，二甘醇单乙醚，二甲基亚砷，二甲基甲酰胺和四氢呋喃。

所述脂肪物质包括油或蜡或其混合物，脂肪酸，脂肪酸酯，脂肪醇，凡士林，石蜡(paraffin)，羊毛脂，氢化羊毛脂或乙酰化羊毛脂，蜂蜡，地蜡(ozokerite wax)和固体石蜡(paraffin wax)。

所述油通常选自动物，植物，矿物或合成油，特别是氢化棕榈油，氢化蓖麻油，凡士林油，石蜡油，Purcellin 油，硅油如聚二甲基硅氧烷和异链烷烃(isoparaffin)。

所述蜡通常是动物，化石，植物，矿物或合成蜡。这些蜡包括蜂蜡，巴西蜡(Carnauba)，坎台里蜡(Candelilla)，甘蔗或日本蜡，地蜡，褐煤蜡(Montan wax)，微晶蜡，石蜡或硅酮蜡和树脂。

所述脂肪酸酯是，例如，豆蔻酸异丙基酯，己二酸异丙基酯，棕榈酸异丙基酯，棕榈酸辛酯， C_{12} - C_{15} 脂肪醇安息香酸酯(来自 FINETEX 的“FINSOVL TN”)，含有 3 摩尔氧化丙烯的氧丙烯基化的豆蔻醇(来自 WITCO 的“WITCONOL APM”)，癸酸和辛酸甘油三酯(来自 HULS 的“MIGLYOL 812”)。

所述组合物还可含有增稠剂，例如交联或非交联的丙烯酸聚合物，特别是用多官能试剂交联的聚丙烯酸，所述多官能剂例如 GOODRICH 公司销售的名为“CARBOPOL”的产品，纤维素或其衍生物，例如甲基纤维素，羟甲基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羧甲基纤维素的钠盐，或十六烷基十八烷醇和含有 33 摩尔环氧乙烷的氧乙基化的十六烷基十八烷醇的混合物。

优选地，水-分散性的二氧化钛与油-分散性的二氧化钛的重量比为 1:4 到 4:1，优选为 1:2 到 2:1，理想的情况为约等重量比。

适合的润肤剂包括硬脂醇，单蓖麻醇酸甘油酯，貂油，十六醇，异硬脂酸异丙基酯，硬脂酸，棕榈酸异丁基酯，硬脂酸异十六烷基酯，油醇，月桂酸异丙基酯，月桂酸己基酯，油酸癸酯，2-十八烷醇，异

十六烷醇，二十烷醇二十二烷醇，棕榈酸十六烷基酯，硅酮油如二甲基聚硅氧烷，癸二酸二正丁基酯，豆蔻酸异丙基酯，棕榈酸异丙基酯，硬脂酸异丙基酯，硬脂酸丁酯，聚乙二醇，三甘醇，羊毛脂，可可油，玉米油，棉籽油，橄榄油，棕榈仁油，菜籽油，红花籽油，月见草油，大豆油，葵花籽油，鳄梨油，芝麻籽油，椰子油，花生油，蓖麻油，乙酰羊毛醇，凡士林，矿物油，肉豆蔻酸丁酯，异硬脂酸，棕榈酸，羊毛酸异丙基酯，乳酸月桂基酯，乳酸肉豆蔻基酯，油酸癸酯，肉豆蔻酸肉豆蔻基酯。

适合的推进剂包括丙烷，丁烷，异丁烷，二甲醚，二氧化碳，一氧化二氮。

适合的粉末包括白垩、滑石、漂白土、陶土、淀粉、树胶、硅溶胶聚丙烯酸钠(colloidal silica sodium polyacrylate)、四烷基铵和/或三烷基芳基铵蒙脱土、化学改性的硅酸镁铝、有机改性的蒙脱粘土、水合硅酸铝、熏硅(fumed silica)、羰基乙烯基聚合物、羰基甲基纤维素钠、乙二醇单硬脂酸酯。

当本发明组合物为防晒剂时，其可例如悬浮或分散在溶剂或脂肪物质中的形式，或诸如乳膏或乳液的乳剂形式，或软膏、凝胶、固体棒或气溶胶泡沫(aerosol foam)的形式。所述乳剂可为水包油(oil-in-water)乳剂或油包水(water-in-oil)乳剂，并且还可含有包括阴离子型、非离子型、阳离子型或两性表面活性试剂的乳化剂；对油包水乳剂 HLB 通常为 1-6，而对水包油乳剂则需要更大的值，即大于 6。通常，水量最高为 80% 体积比，通常为 5-80%。可用的优选乳化剂包括脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、单油酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单月桂酸甘油酯、二脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(2)硬脂酰基醚、聚氧化乙烯山梨糖醇蜂蜡衍生物、PEG 200 二月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧化乙烯(3.5)壬基苯酚、PEG 200 单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、PEG 400 二油酸酯、聚氧化乙烯(5)单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(4)脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(4)月桂基醚、聚氧化乙烯(5)脱水山梨糖醇单油

酸酯、PEG 300 单油酸酯、聚氧化乙烯(20)脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧化乙烯(20)脱水山梨糖醇三油酸酯、聚氧化乙烯(8)单硬脂酸酯、PEG 400 单油酸酯、PEG 400 单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(10)单油酸酯、聚氧化乙烯(10)硬脂酰基醚、聚氧化乙烯(10)十六烷基醚、聚氧化乙烯(9.3)辛基苯酚、聚氧化乙烯(4)脱水山梨糖醇单月桂酸酯、PEG 600 单油酸酯、PEG 1000 二月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇羊毛脂衍生物、聚氧化乙烯(12)月桂基醚、PEG 1500 二油酸酯、聚氧化乙烯(14)月桂酸酯、聚氧化乙烯(20)脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(20)脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧化乙烯(20)硬脂酰基醚、聚氧化乙烯(20)脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧化乙烯(20)十六烷基醚、聚氧化乙烯(25)氧化丙烯单硬脂酸酯、聚氧化乙烯(20)山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧化乙烯(23)月桂基醚、聚氧化乙烯(50)单硬脂酸酯和 PEG 4000 单硬脂酸酯。可选择地，所述乳化剂可为硅氧烷表面活性剂，特别是分子量通常为 10,000-50,000 的带有聚氧化乙烯和/或聚氧化丙烯侧链的二甲基聚硅氧烷，特别是 cyclo-methicone (环甲聚硅氧烷)和二甲基聚硅氧烷 copolyol。其也可根据公知方法制备的离子型或非离子型两性配体的泡状分散体的形式。

优选同时使用水分散性和油分散性的二氧化钛或氧化锌，且其中至少一种是掺杂的，或在氧化锌的情况下其中至少一种是还原的。已发现，当乳剂涂敷在皮肤上时，其倾向于分为油性和非油性区域。当水蒸发，油分散性的颗粒倾向于留在油性区域内，因而使得某些区域没有得到保护。通过使乳剂同时含有亲水性和疏水性的颗粒，使得部分颗粒保持在亲水性区域中而其它颗粒保持在疏水性区域内，从而可避免这一情况。

水分散性颗粒可以是未包被的，或用某些材料包被以赋予所述颗粒亲水性的表面特性。这类材料的例子包括氧化铝和硅酸铝。表现出疏水表面特性的油分散性颗粒适合用金属皂化物或有机硅氧烷化合物包被，所述金属皂化物例如硬脂酸铝、月桂酸铝或硬脂酸锌。

虽然本发明对可能含有 TiO_2 和/或 ZnO 的 UV 防晒组合物有特效，但其可拓展至所有可能含有 TiO_2 和/或 ZnO 的组合物。因此，本发明

也可应用于聚合组合物。本文所用的“聚合组合物(polymeric composition)”指包括一种或多种聚合材料的组合物。该组合物可为固体或液体。

在某些情况,本发明组合物含有未掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO , 或未还原的 ZnO 。通常,这类未掺杂的 TiO_2/ZnO 通常以颜料的形式存在,一般粒度为至少 100 nm。

通常固体材料包括聚合物固体,其包括三维物体、膜和纤维以及纺织品和织物,例如由机织(woven)和非机织纤维以及泡沫材料制成的布和网。三维物体包括由熔融-成形过程(包括挤出)形成的物体和模成形的物品。通常可应用本发明的物品包括通常位于外部的家庭和建筑材料,包括窗帘和塑料幕帘、棚、管和排水系统用材料(guttering)、覆层和饰面如拱腹板和塑料屋顶材料,该屋顶材料可带有波纹板、门框和窗框。其它物品包括广告设施等等,例如位于汽车,公交车和卡车侧面和车体及车体部件(包括保险杠以及顶棚)上的广告牌,其还可用于船只,船只的上部建筑及船体,以及割草机身、牵引机身和游艇船体,以及诸如瓶、罐、筒、桶的容器,和油及水储存容器。其它物体包括庭园设施。

可应用本发明的膜包括自支持(self-supporting)膜和非自支持膜,例如涂层。可应用本发明的自支持膜包括摄影胶卷、包装膜和带有标记的塑料膜,其通常用作广告膜,并也可应用在广告设施上。这类膜可含有一种或多种用于这类产品的常用成分。因此,摄影胶卷可含有一种或多种染料或染料联结剂,且可任意地含有卤化银。

涂料组合物为通常的颜料和清漆,该组合物含有作为某些清漆中的活性成分或作为油漆中的载体的聚合物,以及家具上光剂、蜡和乳油;其可为水性的或非水性的,即含有有机溶剂。这些涂料组合物可为防水试剂的形式。这些涂料组合物可含有一种或多种用于这类产品的常用成分。

可用于本发明组合物的聚合物包括天然和合成聚合物,其可为热塑性的或热固性的。

适合的聚合物可以是均聚物或共聚物,所述共聚物可以是无规共

聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物；所述聚合物可以是交联的。这类共聚物可以是饱和的或不饱和的。通常的聚合物包括烯烃聚合物例如乙烯聚合物和丙烯聚合物，其通常为均聚物，包括聚乙烯泡沫(包括PTFE)，硅氧烷和硫化物聚合物，诸如尼龙的聚酰胺，聚酯，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物例如聚(甲基丙烯酸甲酯)及PET，聚氨酯(包括泡沫)，烯类聚合物、例如苯乙烯聚合物如ABS(包括聚苯乙烯泡沫、氯乙烯聚合物和聚乙烯醇)。可使用氟处理的聚合物如PTFE及聚偏二氟乙烯。所述聚合物可以是热固性的，如带有环氧树脂及酚醛树脂，脲、三聚氰胺和聚酯树脂。

可使用的天然聚合物包括纤维素聚合物(如在纸中)，包括淀粉、多糖、木质素和聚异戊二烯例如天然橡胶。

应用于不同应用的典型聚合物包括如下：(a) 用于纤维和织物的聚酯、聚酰胺如尼龙、丙烯酸酯类；(b) 用于瓶子的聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等等；(c) 用于膜的聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯(非活性的，例如包装)。

所述聚合组合物可含有作为所关注组合物特征的常用添加成分，包括无机和有机颜料，包括“普通” TiO_2 和/或 ZnO 、填充剂和膨胀剂以及光稳定剂，通常的受阻胺稳定剂。所述添加成分本身可能易受攻击，所得降解组分可能引起所述聚合物或所述组合物的其它组分的降解。

可参照“物理因子”，其含义是会受UV光不利影响的组合物的物理特性的可检测值。会受 TiO_2 和/或 ZnO 诱导的自由基攻击的不利影响的物理性质的例子包括降解，及后续的长度、颜色变化(例如对颜料和纺织品)及照相稳定性(例如对摄影胶卷)。

因此，如果物理因子的劣化速率为X，则所述降解成分的含量具有劣化速率Y，且Y高于X，优选高至少5%，而掺杂的 TiO_2 和/或 ZnO 和/或还原的 ZnO 使所述损失速率由Y降低至X。本发明还提供掺杂的 TiO_2/ZnO 和/或还原的 ZnO 降低聚合组合物或其成分的物理性质的劣化速率的用途。本发明还提供使包含一种或多种可被 TiO_2 或 ZnO 降解的组分的组合物或这类组分的物理性质的稳定性提高的方

法, 包括向所述组合物中引入掺杂的 TiO_2/ZnO 和/或还原的 ZnO 。

颜色变化的速率可通过用日光或可见光照射含有和不含所述掺杂的 TiO_2 或 ZnO 或还原的 ZnO 的组合物样品, 在给定时间段内检测所述组合物的光谱响应并测定所释放的波长变化来确定。为此目的可采用例如使用褪色计(Fadeometer)的加速老化测试。

本发明物品强度的损失速率通过采用标准设备如 Instron 检验器检测拉伸特性例如伸长率的断裂或杨氏系数(elongation at break or Young's modulus)以类似的方式测定; 同样, 采用加速老化方法更有利。

虽然所述波长变化或其它物理因子的任何降低都是有利的, 但通常都希望所述掺杂的氧化物的存在使所述变化率降低至少 5%, 优选至少 10%, 更优选至少 15%, 特别优选至少 20%, 最优选至少 40%。

在所述聚合组合物中, 所述金属氧化物的浓度优选为约 0.5-20% 重量比, 优选约 1-10% 重量比, 且更优选约 3-8% 重量比。

用于所述氧化物颗粒的掺杂物优选为锰(优选例如 Mn^{2+} 更优选 Mn^{3+})、钒(例如 V^{3+} 或 V^{5+})、铬和铁, 但可使用的其它金属包括镍, 铜, 锡, 铝, 铅, 银, 锆, 铈, 铈如 Nb^{5+} , 铈如 Sb^{3+} , 铈如 Ta^{5+} , 铈, 钙, 镁, 钡, 钼如 Mo^{3+} 、 Mo^{5+} 或 Mo^{6+} , 及硅。锰优选以 Mn^{3+} 及 Mn^{2+} 的形式存在, 铈优选为 Co^{2+} , 锡优选为 Sn^{4+} 。这些金属可单独引入或可 2 种或 3 种或更多种组合引入。这些掺杂氧化物的更多细节可在 WO99/60994 及 WO01/40114 中找到。

所述主体(host)晶格中的第二组分的优选量可通过常规实验来测定, 但优选足够低, 从而使所述颗粒不至于被染色。通常可使用的含量可低至 0.1% 摩尔比或更低, 例如 0.05% 摩尔比, 或高至 1% 摩尔比或更高, 例如 5% 摩尔比或 10% 摩尔比。通常的浓度为 0.5-2 摩尔% 重量比。

这些颗粒可通过用于制备掺杂的氧化物和盐的任何一种标准方法来获得。因此, 可借助烘焙技术通过将主体晶格(TiO_2/ZnO)的颗粒与位于溶液或悬浮液优选为水溶液中的盐形式如氯化物或含氧阴离子形式如高氯酸根或硝酸根的第二组分混合, 随后在通常为至少 300°C 的温度对其进行烘焙得到。可用于制备所述掺杂材料的其它途径包括 J.

Mat. Sci. (1997) 36, 6001-6008 中所述类型的沉淀方法, 该方法将所述掺杂物的盐的溶液与所述主体金属(Ti/Zn)醇盐的溶液混合, 随后将所得混合溶液加热使所述醇盐转化为氧化物。持续加热直到得到所述掺杂材料的沉淀。制备过程的更多细节可在前述专利说明书中找到。

公知地, 二氧化钛的金红石形式比锐钛矿(anatase)形式更耐光, 因此优选金红石形式。

可很容易地通过在还原气氛中加热氧化锌颗粒获得还原的氧化锌颗粒(即所含的锌离子相对氧离子过量的颗粒), 该还原的氧化锌颗粒可吸收 UV 光, 特别是波长低于 390nm 的 UV 光, 并释放出绿光, 优选为约 500nm。应当理解所述还原的氧化锌颗粒含有还原的氧化锌, 相应地迁移到所述颗粒表面的电子和/或带正电的空穴最少, 因而如上所述当所述颗粒在水性环境中暴露于 UV 光时, 所述羟基自由基的产生量大幅降低。

所述还原气氛可以是氧含量降低或氢含量提高的空气, 但优选为氢和诸如氮或氩的惰性气体的混合物。通常氢的浓度为约 1-20% 体积比, 特别是 5-15%, 余额为惰性气体特别是氮气。优选的还原气氛为约 10% 体积比的氢气和约 90% 体积比的氮气。在该气氛下, 将所述氧化锌在约 500°-1000°C, 通常为 750-850°C, 例如 800°C 的温度下加热 5-60 分钟, 通常为 10-30 分钟。通常将其加热至 800°C 约 20 分钟。

可以确信所述还原的氧化锌颗粒在所述吸收核心内含有过量的 Zn^{2+} 离子。这些是定域(localised)状态, 并且这样可存在于所述带隙(band gap)内。对其的进一步论述可在 WO99/60994 中找到。

所述颗粒的主要粒度的平均值通常为约 1-200nm, 例如约 1-150nm, 优选约 1-100nm, 更优选约 1-50nm, 且最优选约 20-50nm。优选对粒度进行选择以避免使最终产物染色。因此, 经常使用纳米颗粒。然而, 在一个实施方案中, 可使用稍大的颗粒, 例如约 100-500nm, 通常为 100nm 到 400nm 或 450nm, 尤其是 150-300nm, 特别优选 200-250nm。这些为皮肤上的瑕疵提供了良好的遮盖, 而不会造成不希望的白化效果。

当颗粒基本为球状时, 则可以使用粒度代表直径。然而, 本发明

也包括非球形的颗粒，在这种情况下所述粒度指最大的尺寸。

本发明采用的氧化物颗粒可具有无机或有机包衣。例如，所述颗粒可包被有诸如铝、锆或硅等元素的氧化物，尤其是二氧化硅。所述金属氧化物颗粒也可被一种或多种有机材料包被，例如多元醇类，胺类，烷醇胺类，聚合有机硅氧烷化合物如 $\text{RSi}[\{\text{OSi}(\text{Me})_2\}_x\text{OR}^1]_3$ 其中 R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 R^1 为甲基或乙基、且 x 为 4-12 的整数，亲水性聚合物如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、羧甲基纤维素和黄原胶(xanthan gum)或表面活性剂，例如 TOPO。这类包衣具有遮盖所述掺杂颗粒可能具有的任何颜色的作用，至少在一定程度上如此。