



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C01F 7/784 (2022.01)

C01G 23/04 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

A61K 8/26 (2006.01)

A61K 8/27 (2006.01)

A61K 8/29 (2006.01)

A61K 8/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 7/784 (2025.05); C01G 23/04 (2025.05); C01G 9/02 (2025.05); C01P 2002/22 (2025.05); A61Q 17/04 (2025.05); A61K 8/26 (2025.05); A61K 8/27 (2025.05); A61K 8/29 (2025.05); A61K 8/36 (2025.05); A61K 2800/26 (2025.05)

(21)(22) Заявка: 2025101470, 24.01.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.01.2025

Дата регистрации:
25.08.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.01.2025

(45) Опубликовано: 25.08.2025 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, ФГАОУ
ВО БГНИУ, Крылова Анна Сергеевна

(72) Автор(ы):

Мигулина Екатерина Евгеньевна (RU),
Кокошкина Ольга Владимировна (RU),
Лебедева Ольга Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

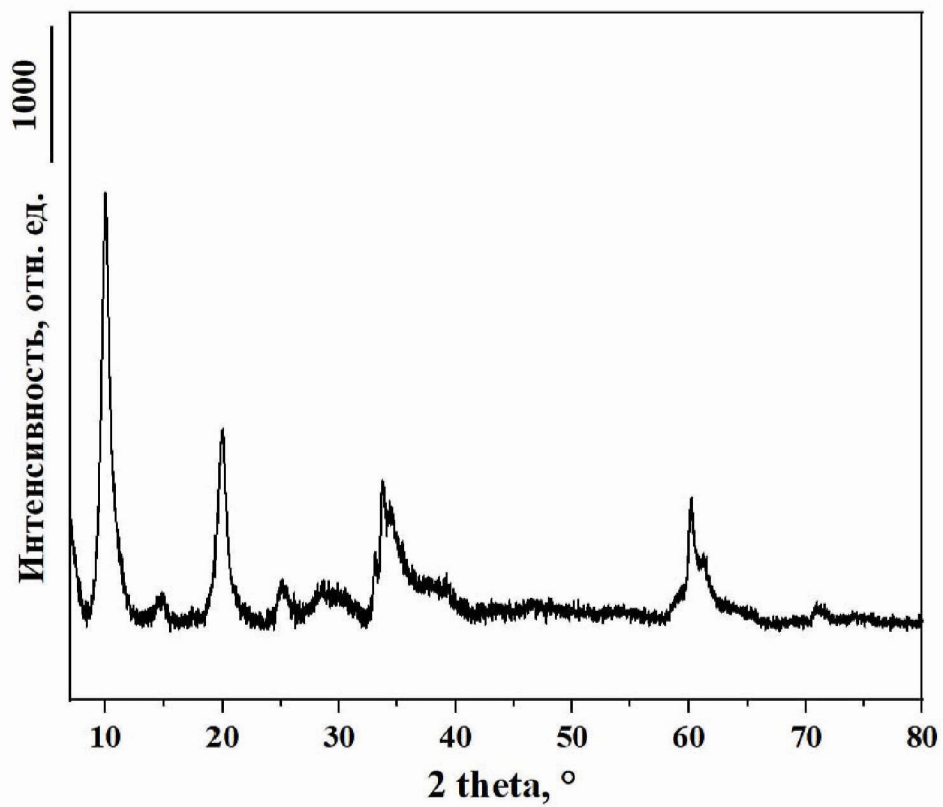
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: YONG LI et al. Synthesis and
characterization of Zn-Ti layered double
hydroxide intercalated with cinnamic acid for
cosmetic application, J. of Phys. and Chem. of
Solids, 2017, v. 107, pp. 62-67. RU 2611526 C1,
27.02.2017. US 5474762 A, 12.12.1995. CN
104800093 A, 29.07.2015. SUMAIYAH MEGAT
NABIL MOHSIN et al. Synthesis of (cinnamate-
zinc layered (см. прод.)

(54) Способ получения слоистого двойного гидроксида с фотопротекторными свойствами

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано при изготовлении УФ-фильтров в солнцезащитных средствах. Сначала проводят механическое растирание в течение 20 мин компонентов, взятых при следующем соотношении мольных частей: нитрат цинка шестиводный – 6; нитрат алюминия девятиводный – 2; диоксид титана – 1 и коричная кислота – 1. В полученную смесь добавляют 16 мольных частей гидроксида натрия и продолжают растирать до

однородности. Затем в пасту добавляют дистиллированную воду из расчёта 6 мл на 1 грамм полученной смеси. Суспензию настаивают в течение суток при комнатной температуре, промывают дистиллированной водой, центрифугируют и сушат при 70°C до постоянной массы. Полученный слоистый двойной гидроксид содержит $Zn^{2+}/Al^{3+}/Ti^{4+}$ /коричную кислоту в мольном соотношении 6:2:1:1 и обладает фотопротекторными свойствами. 3 ил., 1 табл.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

hydroxide) intercalation compound for sunscreen application, Chem. Central J., 2013, 7:26.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01F 7/784 (2022.01)*C01G 23/04* (2006.01)*C01G 9/02* (2006.01)*A61Q 17/04* (2006.01)*A61K 8/26* (2006.01)*A61K 8/27* (2006.01)*A61K 8/29* (2006.01)*A61K 8/36* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01F 7/784 (2025.05); *C01G 23/04* (2025.05); *C01G 9/02* (2025.05); *C01P 2002/22* (2025.05); *A61Q 17/04* (2025.05); *A61K 8/26* (2025.05); *A61K 8/27* (2025.05); *A61K 8/29* (2025.05); *A61K 8/36* (2025.05); *A61K 2800/26* (2025.05)

(21)(22) Application: **2025101470, 24.01.2025**(24) Effective date for property rights:
24.01.2025Registration date:
25.08.2025

Priority:

(22) Date of filing: **24.01.2025**(45) Date of publication: **25.08.2025** Bull. № 24

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, FGAOU VO
BGNIU, Krylova Anna Sergeevna**

(72) Inventor(s):

**Migulina Ekaterina Evgenevna (RU),
Kokoshkina Olga Vladimirovna (RU),
Lebedeva Olga Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING A LAYERED DOUBLE HYDROXIDE WITH PHOTOPROTECTIVE PROPERTIES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and can be used in making UV filters in sunscreen products. First, mechanical grinding is carried out for 20 minutes on components taken in the following ratio of molar parts: zinc nitrate hexahydrate – 6; aluminium nitrate nine-hydrate – 2; titanium dioxide – 1 and cinnamic acid – 1. 16 molar parts of sodium hydroxide are added to the obtained mixture and triturated until

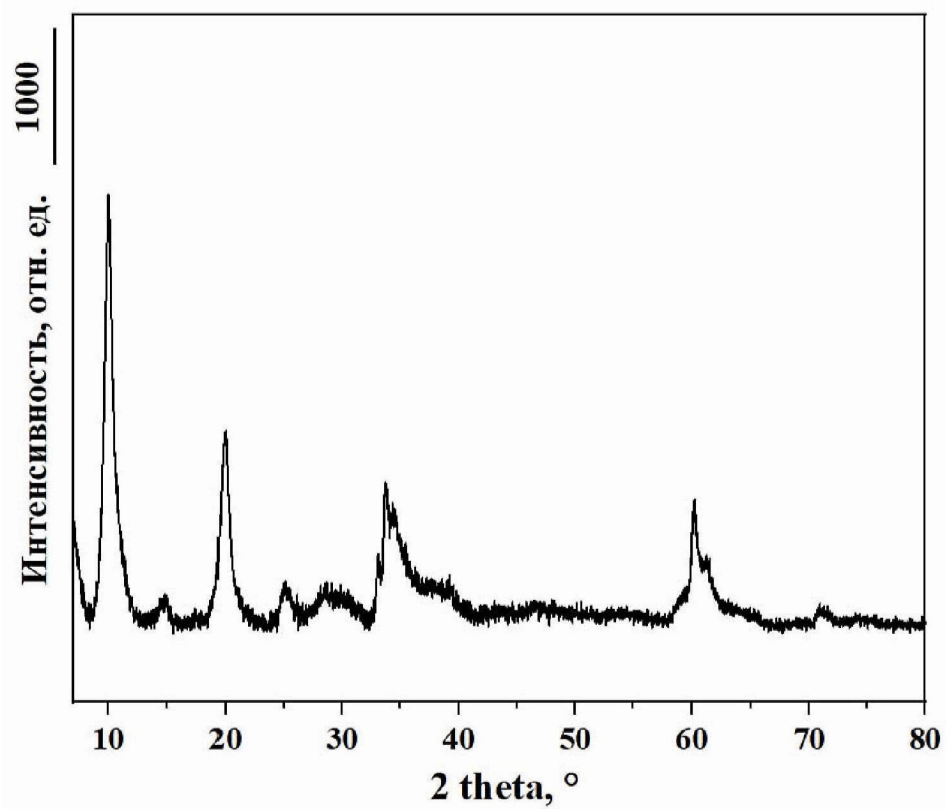
homogeneous. Then one adds distilled water to the paste in amount of 6 ml per 1 gram of the produced mixture. Suspension is infused for a day at room temperature, washed with distilled water, centrifuged and dried at 70 °C to constant weight.

EFFECT: obtained layered double hydroxide contains $Zn^{2+}/Al^{3+}/Ti^{4+}$ /cinnamic acid in molar ratio 6:2:1:1 and has photo-protective properties.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl

RU
2 845 814
C1

RU
2 845 814
C1



Фиг.1

Изобретение относится к области химии, а именно к способам получения синтетических слоистых двойных гидроксидов (СДГ) со структурой гидроталькита, содержащих катионы цинка, алюминия и титана, а также анионы коричной кислоты.

Из литературных данных известно включение в гидроталькитоподобные структуры других катионов, среди которых катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , In^{3+} . В структуру также входят неорганические либо органические анионы – карбонаты, нитраты, ацетаты, фталаты и другие.

Известен патент «Солнцезащитные средства» US 5474762 (опубл. 12.1995), в котором описывается синтез СДГ различного катионного и анионного состава, содержащих катионы Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} и анионы коричной кислоты, 2-фенилбензимидазол-5-сульфоновой кислоты. Данные соединения были синтезированы методом осаждения суспензии оксида магния. Для этого раствор нитрата алюминия при постоянном перемешивании добавляли к суспензии оксида магния. Затем полученную суспензию помещали в термостат на 5 дней при температуре $90^{\circ}C$, по истечении времени образец промывали водой и высушивали. Включение коричной кислоты в структуру СДГ проводили методом ионного обмена. Для этого в водный раствор коричной кислоты добавляли раствор гидроксида калия. Полученную смесь вводили при перемешивании в синтезированный СДГ и нагревали в течение 2 часов при температуре $90^{\circ}C$, затем промывали и высушивали. Соотношение ионов в данных образцах составило:
 $Mg^{2+}:Al^{3+}$:Коричная кислота = 4:2:1,4 и 4:2:1,84.

Аналогичную методику применяли для синтеза цинк-алюминиевых СДГ, однако вместо оксида магния использовали оксид цинка, а вместо коричной кислоты использовали 2-фенилбензимидазол-5-сульфоновую кислоту.

Недостатками данного метода является большое потребление воды для отдельного растворения навесок, а также продолжительное время проведения синтеза.

Среди методов синтеза слоистых двойных гидроксидов наиболее распространенным считается метод соосаждения из растворов солей раствором-осадителем при переменном или постоянном значении pH с последующим старением, промывкой и высушиванием образца.

В статье (Yong Li. et al. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, V. 107, P. 62-67) описан синтез Zn^{2+}/Ti^{4+} /Коричная кислота – СДГ, выступающего в качестве УФ-фильтра, методом соосаждения из растворов солей при комнатной температуре. Нитрат цинка, хлорид титана и мочевины растворяли в воде при интенсивном перемешивании, после этого полученную суспензию выдерживали в автоклаве в течение 48 часов при $130^{\circ}C$. Полученный осадок промывали и высушивали при $60^{\circ}C$ в течение 12 часов. Включение коричной кислоты проводили методом ионного обмена. Для этого навеску коричной кислоты растворяли в растворе воды и этанола в соотношении 1:1, далее полученный СДГ смешивали с раствором коричной кислоты с последующей выдержкой в атмосфере азота при температуре $50^{\circ}C$ в течение ночи. В результате получили материал с соотношением $Zn^{2+}:Ti^{4+}$:Коричная кислота = 0,495:0,505:1,009.

Недостатками данного метода является большое количество стадий, длительность проведения синтеза, токсичность используемого хлорида титана, большое число примесных фаз в образце.

Задача настоящего изобретения состоит в расширении уже известных способов синтеза синтетических гидроталькитоподобных соединений с фотопротекторными

свойствами.

Технический результат – получение гидралькитоподобного соединения с фотопротекторными свойствами, содержащего в себе катионы цинка, алюминия и титана, а также анионов коричной кислоты, что позволяет использовать их в качестве

УФ-фильтра в солнцезащитных средствах.

Для решения поставленной задачи предложен механохимический способ синтеза получения $Zn^{2+}/Al^{3+}/Ti^{4+}$ /Коричная кислота – слоистого двойного гидроксида, в соотношении 6:2:1:1 соответственно, обладающего фотопротекторными свойствами, включающий механическое растирание нитрата цинка шестиводного, нитрата алюминия девятиводного, диоксида титана и коричной кислоты в течение 20 минут. Затем добавляют гидроксид натрия и растирают до однородности. Далее в полученную пасту добавляют дистиллированную воду, из расчёта 6 мл на 1 грамм полученной смеси, и настаивают полученную суспензию в течение суток при комнатной температуре. Затем суспензию промывают дистиллированной водой, центрифугируют и высушивают при 70°C до постоянной массы, при этом компоненты берут при следующем соотношении мольных частей:

нитрат цинка шестиводного – 6,
нитрат алюминия девятиводного – 2,
диоксид титана – 1,
коричная кислота – 1,
гидроксид натрия – 16.

Графические материалы

Фиг.1. Рентгеновская дифрактограмма соединения, полученного по примеру 1 на дифрактометре Rigaku Ultima в диапазоне съёмки 5-80° 2θ с шагом сканирования по 0,02° со скоростью 3 град/мин.

Фиг.2. Микрофотография ПЭМ соединения, полученного по примеру 1, на микроскопе JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ, с разрешающей способностью 0,2 нм и диапазоном увеличений 500-1500 крат.

Фиг.3. Инфракрасный спектр соединения, полученного по примеру 1, на ИК-спектрометре ФСМ 2201 с Фурье преобразованием в диапазоне длин волн от 5000 см⁻¹ до 500 см⁻¹.

На фиг.1 отмечено присутствие основных семи рефлексов, присущих классу СДГ, соответствующих базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), (110) и (113).

На фиг.2 видны характерные для СДГ чешуйки, зафиксированные при оценке морфологии образца методом просвечивающей электронной микроскопии.

Зафиксированные в полученном образце полосы колебания карбонильной группы подтверждают интеркаляцию коричной кислоты (фиг.3).

Предложенный метод соответствует условиям новизны и изобретательского уровня, т.к. из уровня техники не известен механохимический способ получения

$Zn^{2+}/Al^{3+}/Ti^{4+}$ /Коричная кислота – слоистого двойного гидроксида, в соотношении 6:2:1:1 соответственно, обладающего фотопротекторными свойствами.

Примеры осуществления предложенного способа

Пример 1

Для получения СДГ был использован метод механохимического синтеза. Для этого взвешивали навеску солей из расчёта получения 2 г продукта: 3,66 г нитрата цинка шестиводного, 1,54 г нитрата алюминия девятиводного, 0,30 г коричной кислоты, 0,16

г диоксида титана. Компоненты смешивали в агатовой ступке и перетирали вручную в течение 20 минут. После получения однородной массы в ступку вносили 1,32 г гидроксида натрия и продолжали растирание в течение 15 минут до однородности. В полученную пасту добавили 40 мл дистиллированной воды, из расчёта 6 мл на 1 грамм полученной смеси. Полученную суспензию настаивали в течение суток при комнатной температуре. Затем промывали 5 раз по 40 мл дистиллированной воды, с последующим центрифугированием, затем высушивали при 70°C до постоянной массы. Выход целевого продукта – 1,78 г, т.е. составил 89%.

На основании элементного анализа выведена формула полученного соединения $\text{Zn}_{0,62}\text{Al}_{0,27}\text{Ti}_{0,10}(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_{0,15}$. Следовательно, получено соединение

$\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ /Коричная кислота – СДГ, в соотношении 6:2:1:1 соответственно.

Пример 2

Измерение фотокаталитической активности образца, полученного по примеру 1, проводили путем определения фотодеградации метиленового синего под воздействием ультрафиолетового излучения. В качестве источника УФ-излучения использовали фотолизную камеру Вольта ФК-12М, оснащенную ртутной лампой ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт, с лучистым потоком 128 Вт, поток излучения которой лежит в области спектра 240-320 нм. В кварцевую пробирку помещали 25 мл водного раствора красителя метиленового синего и 0,025 г исследуемого образца и подвергали облучению, оптическую плотность раствора фиксировали каждые 10 минут с помощью спектрофотометра. Для сравнения использовали TiO_2 , который применяется в качестве физического УФ-фильтра.

Таблица 1. Оптическая плотность раствора метиленового синего, подвергшегося УФ-облучению в присутствии исследуемого образца $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ /Коричная кислота – СДГ, по сравнению с раствором, облученным в присутствии TiO_2

Время облучения (мин)	0	10	20	30	40	50	60
$\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ /Коричная кислота – СДГ	1,25	1,18	1,12	1,02	0,98	0,95	0,89
TiO_2	1,25	1,16	1,00	0,96	0,85	0,73	0,56

Таким образом, у полученного соединения фотокаталитическая активность значительно ниже по сравнению с TiO_2 , то есть его поглотительная способность по отношению к УФ-излучению выше, чем у TiO_2 . Это еще раз подтверждает, что полученный по примеру 1 образец может быть использован в качестве УФ-фильтра.

Таким образом, приведенный пример доказывает, что поставленная задача по расширению арсенала способов получения $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ /Коричная кислота – СДГ, в соотношении 6:2:1:1 соответственно, решена. Полученное соединение может быть использовано в качестве УФ-фильтра в солнцезащитных средствах.

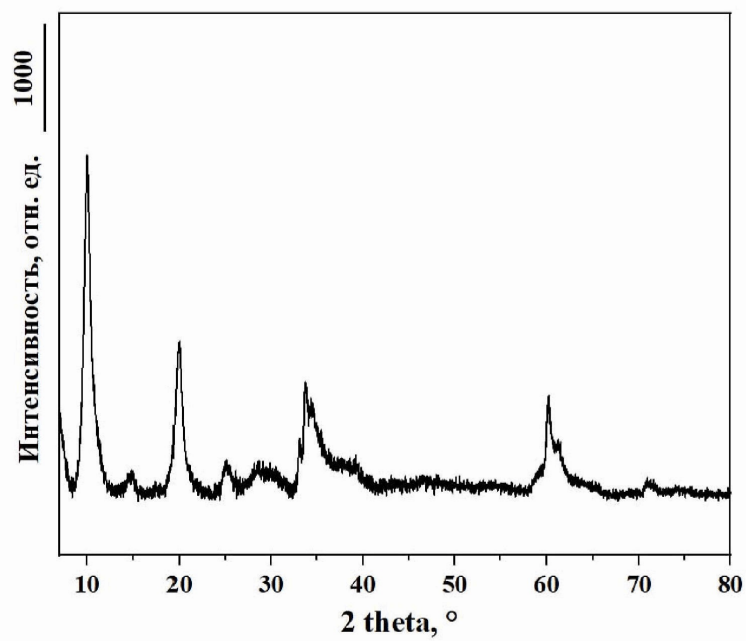
(57) Формула изобретения

Способ получения слоистого двойного гидроксида с фотопротекторными свойствами, содержащего $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ /коричную кислоту в мольном соотношении 6:2:1:1, соответственно, включающий механическое растирание нитрата цинка шестиводного, нитрата алюминия девятиводного, диоксида титана и коричной кислоты в течение 20

мин, добавление гидроксида натрия и продолжение растирания до однородности, добавление в полученную пасту дистиллированной воды из расчёта 6 мл на 1 грамм полученной смеси и настаивание полученной суспензии в течение суток при комнатной температуре, затем промывку суспензии дистиллированной водой, центрифугирование и сушку при 70°C до постоянной массы, при этом компоненты берут при следующем соотношении мольных частей:

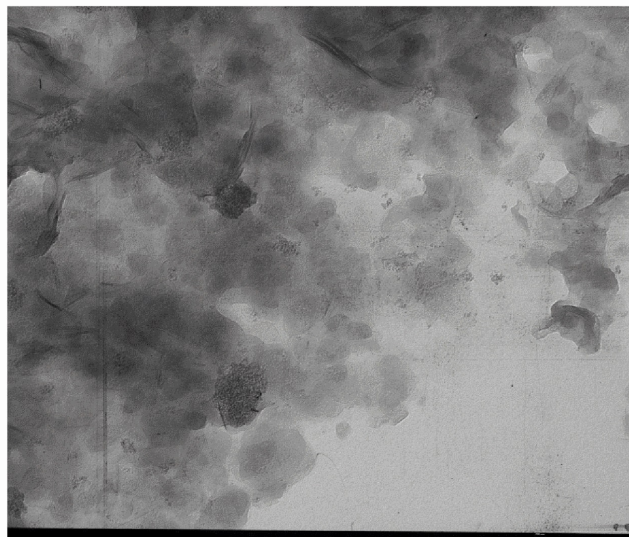
нитрат цинка шестиводного - 6,
нитрат алюминия девятиводного - 2,
диоксид титана - 1,
коричная кислота - 1,
гидроксид натрия - 16.

1

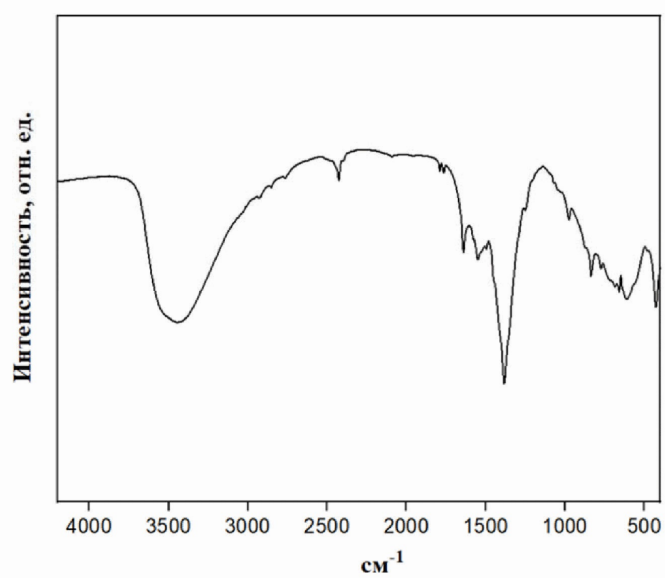


Фиг. 1

2



Фиг.2



Фиг.3