

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003.03.27；2003-089081

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

本申請案係主張 2003 年 3 月 27 日提出申請之日本發明申請案 2003-89081 之優先權，故在此援用其內容。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於多孔質氧化鈦粉體及其製造方法，並關於其紫外線防護力與使用性、透明性等。

【先前技術】

氧化鈦，由於折射率高、遮蓋力、著色力、紫外線防護力優異，故自以往即作為顏料而廣為使用於塗料、塑膠、化妝料等中。當作紫外線防護劑包含於此等製品基劑中之氧化鈦，於追求紫外線防護力、透明性之結果，係以平均初級粒徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之微粒子粉體為主流。

關於氧化鈦之製造方法已知有：將氧化硫酸鈦或四氯化鈦於水相中加熱水解的方法、或中和水解的方法等（例如參照日本專利特開昭 55-10428 號公報）。

然而，由於微粒子粉體之粒徑非常小，故吸油量高、容易發生凝集，於製品基劑中不易分散。又，含有此微粒子粉體之化妝料等，雖於 UV-B 範圍(290~320nm)之紫外線防止效果高，但對於 UV-A 範圍(320~400nm)之紫外線則防止效果低，於實際使用時亦有粗澀或延展性差等問題點。

由於如此之狀況，為提高分散性、及 UV-A 防護力，曾有將針狀氧化鈦初級粒子聚集之扇狀氧化鈦粉體被提出（

參照例如，日本專利特開平 10-245228 號公報）。

然而，此粒子雖於分散性、UV-A 防護力之改善方面得到肯定，惟，於使用性方面仍有問題存在。

又，由於氧化鈦之折射率高，與氧化鋅等相比，其透明性較差，亦是問題所在。

【發明內容】

本發明係鑑於前述以往之問題而作成者，以提供具有優異的紫外線防護力、使用性、透明性之氧化鈦粉體及其製造方法為目的。

為達成前述目的，本發明人經致力檢討之結果，得知：若使鈦鹽溶液與脂肪族醇等添加劑一同進行加熱水解，然後以酸進行加熱處理，則微細的氧化鈦粒子會集聚成球狀，可得到比表面積非常大的粉體。並且發現如此之粉體具有優異的紫外線防護力、使用性、透明性。又，藉由併用脂肪族醇以及具有羧基或羰基之化合物作為添加劑、並調整添加劑之濃度，可調節粒徑與結晶型等，本發明於焉得以完成。

亦即，本發明之多孔質氧化鈦粉體，為氧化鈦初級粒子所聚集形成之平均粒徑 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 之多孔質粉體；其特徵在於，其比表面積為 $250\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

於本發明之多孔質氧化鈦粉體中，氧化鈦初級粒子之平均粒徑以 $1\sim 50\text{nm}$ 為佳。

又，粉體以長徑與短徑之比為 0.75 以上之大致球形為

佳。又，結晶型以金紅石型為佳。又，結晶型以銳鈦礦型為佳。

本發明之多孔質氧化鈦粉體之製造方法，其特徵在於，將鈦鹽溶液在脂肪族醇及/或具有羧基或羰基之物質存在下進行加熱水解，然後，再以酸進行加熱處理。

於本發明之製造方法中，以使鈦鹽溶液在脂肪族醇存在下進行加熱水解，然後，再以酸進行加熱處理為佳。

又，於本發明之製造方法中，以使鈦鹽溶液在脂肪族醇及具有羧基或羰基之物質存在下進行加熱水解，然後，再以酸進行加熱處理為佳。

於本發明之製造方法中，脂肪族醇以多元醇為佳。

又，多元醇以擇自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥乙基丙烷、丁四醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇、麥芽糖醇所構成群中之1種或至少2種為佳。

又，於本發明之製造方法中，以使鈦鹽溶液在具有羧基或羰基之物質存在下進行加熱水解，然後，再以酸進行加熱處理為佳。

於本發明之製造方法中，具有羧基或羰基之物質以脂肪族羧酸或其衍生物為佳。

又，具有羧基或羰基之物質以醋酸為佳。

又，於本發明之製造方法中，以於酸加熱處理後進一步藉由鹼調整pH為佳。

【實施方式】

本發明之多孔質氧化鈦粉體，直徑可為 $0.01\sim 100\ \mu\text{m}$ ，而以 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 為佳。若直徑小則在基劑中易發生凝集，直徑大則會損及使用性。

又，由初級粒子構成之氧化鈦粒子之平均粒徑以 $0.001\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 為佳。當較 $0.001\ \mu\text{m}$ 短時，凝集性強，不易得到多孔質；當較 $0.05\ \mu\text{m}$ 長時，則比表面積小，紫外線防護效果小。

本發明之多孔質氧化鈦粉體之製造方法，其特徵在於，將鈦鹽溶液在脂肪族醇及具有羧基或羰基之物質存在下進行加熱水解，然後，再以酸進行加熱處理。具體而言，較佳者為例如：添加脂肪族醇等於鈦鹽溶液中，將其加熱分解得到偏鈦酸，藉由對其進一步以酸進行加熱處理後，再以鹼處理調整 pH 作成正鈦酸，並加以乾燥（亦可進一步加以燒成）。又，雖亦可省略上述鹼處理，惟，收率與品質會變差。

作為本發明中所用之鈦鹽溶液之起始原料，並無特別限定，較佳者可使用硫酸鈦、氧化硫酸鈦、四氯化鈦等無機鈦鹽之水溶液。又，作為起始原料亦可使用四異丙基氧化鈦等之有機鈦鹽。

鈦鹽溶液之濃度，以 $0.1\sim 5$ 莫耳/L 為佳。

本發明中，根據將鈦鹽溶液進行加熱水解時所添加之脂肪族醇的添加量，可改變粉體的粒徑與比表面積。此可

能因脂肪族醇會影響初級粒子的粒徑與聚集狀態，而導致二級粒子之多孔質的粒徑、比表面積等改變之故。

作為脂肪族醇之濃度，可依目的而決定，通常宜為鈦鹽溶液中之 0.1~5 莫耳/L，而以 0.5~3 莫耳/L 為佳。於脂肪族醇濃度過低或過高的場合，則會有難以得到期盼粒徑與比表面積的多孔質粉體之情形。

於本發明中，作為將鈦鹽溶液進行加熱水解時所添加的脂肪族醇，可舉出碳數 1~22 者，例如：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、辛醇、硬脂醇等，若欲形成良好形狀則以使用多元醇為佳。作為多元醇，並無特別限定，較佳可使用：乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥乙基丙烷、丁四醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇、麥芽糖醇等。用 1 元醇雖亦可形成多孔質粉體，但與多元醇相比擇難以形成良好的形狀。於使用 1 元醇的場合，藉由併用後述之羧基/羰基化合物，可改善此點。

加熱水解條件，可依所用之原料、脂肪族醇等添加劑之種類與濃度等而適當地決定，通常以在 50~100℃ 下 1~12 小時為佳。

於本發明中，加熱水解之後，以酸進行加熱處理。具體而言，係於加熱水解處理後，將過濾殘餘於水中進行再懸濁，對所得漿料添加入酸，進行加熱。作為如此的酸，可舉出：硫酸、硝酸、鹽酸等，較佳者為鹽酸。

藉由如此之酸加熱處理，可得到比表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以

上之非常高的比表面積之多孔質粉體。於未進行酸加熱處理、或於加熱水解時未添加脂肪族醇等添加劑的場合，無法得到比表面積如此大的粉體。又，藉由酸加熱處理，與處理前相比，有使粉體粒徑變小且均一的傾向。

該酸加熱處理之酸的添加量，通常為對漿料中之鈦為 1~8 莫耳當量。作為加熱條件，可依所用之原料、添加劑、濃度等而適當地決定，但通常為與前述加熱水解條件為相同的範圍。

於本發明中，酸加熱處理後，以對反應液（或將反應液過濾、水洗後再懸濁於水中所成之漿料）添加鹼使 pH 調整為 6~8 為佳，而以調整為 pH6.5~7.5（中和）為更佳。使用之鹼並無特別限定，較佳者可使用：氫氧化鈉、碳酸鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等之 Na 鹽、K 鹽、Ca 鹽。

於本發明中，若使脂肪族醇與具有羧基或羰基之物質共存，與未併用的場合相比，多孔質粉體的粒徑有變為更小之傾向。且，添加劑之使用量常可減少。

作為具有羧基或羰基之物質（以下亦稱為羧基/羰基化合物），只要無特別的妨礙並無特別限定，但以碳數 1~22 之脂肪族化合物為佳，作為代表例，可舉出羧酸或其衍生物。作為脂肪族羧酸，可為：甲酸、乙酸、丙酸、癸酸、硬脂酸等一元酸，草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、順丁烯二酸等二元酸、或其他之更多元之多元酸。作為衍生物，代表者為：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、4 級銨鹽等鹽，甲酯、乙酯等之酯類等，而胺基酸、醃胺等在無特別妨礙的

範圍內亦可使用。羧酸及其衍生物之中，作為較佳者可舉出：羧酸、羧酸鹽，更佳者可舉出：乙酸、丙酸。

羧基/羧基化合物之濃度可依該化合物的種類及其他條件而決定，通常以鈦鹽溶液中 0.1~5 莫耳/L 為佳，而以 0.5~5 莫耳/L 為更佳。該濃度若過小，則無法發揮添加效果，又，若添加過多，則無法發揮與添加量相稱的效果。

又，作為添加劑，即使用羧基/羧基化合物代替脂肪族醇，亦可得到多孔質氧化鈦粉體。此場合，作為羧基/羧基化合物以乙酸為佳。又，於用羧基/羧基化合物代替脂肪族醇的場合，與用脂肪族醇的場合相比，粒度與形狀會較差。

氧化鈦的結晶型有銳鈦礦、金紅石、板鈦礦三種類，於工業上係製造銳鈦礦型、金紅石型者作為白色顏料。兩結晶皆屬正方晶系，單位晶格(unit-cell)原子之排列，金紅石型較銳鈦礦型緻密。又，金紅石型較銳鈦礦型安定，銳鈦礦型經高溫加熱會轉移成金紅石型。

又，氧化鈦，藉由光(尤其是紫外線)之照射可發揮作為光觸媒之作用係眾所周知者，以作為光觸媒之作用為目的，而使用於除臭劑、脫色劑、或對玻璃賦予超親水性之防污作用賦予劑等之場合，用銳鈦礦型氧化鈦是相當有用的。

於本發明之製造方法中，根據脂肪族醇或羧基/羧基化合物之濃度，可得到金紅石型或銳鈦礦型的氧化鈦。例如，於將四氯化鈦水溶液進行加熱水解之場合，脂肪族醇或

羧基/羰基化合物的濃度若低，則傾向於得到金紅石型；而脂肪族醇或羧基/羰基化合物的濃度若高，則傾向於得到銳鈦礦型。如此般，於本發明之製造方法中，可依使用目的而選擇氧化鈦之結晶型。又，亦可藉由本發明之製造方法製造銳鈦礦型，再以通常使用的方法將其轉移成金紅石型。

本發明之氧化鈦粉體，係初級粒子彼此以未加工的狀態聚集，呈現為有多數細孔之多孔質狀，其比表面積高達 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以上。因此，粉體的折射率係氧化鈦折射率與介質折射率的乘積，表觀折射率較氧化鈦本身的折射率更低。其結果，本發明之多孔質氧化鈦粉體於可見光範圍的透光率高，為大致一定的值，而有與以往之氧化鈦粉體相比具較高透明性之特徵。又，於 UV-AB 範圍之透光率減低，而具有紫外線防護力。再者，由於本發明之氧化鈦粉體為大致球形者，故於配合於塗料、塑膠、化妝料等之場合，不會有粗澀之情形，而使用性優異。

又，由於本發明之氧化鈦粉體為多孔質者，其比表面積甚大達 $250\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。因而，於作為光觸媒使用的場合，可期增大其活性。又，本發明之多孔質氧化鈦粉體，亦可藉由通常之方法施行表面處理。例如，可施行鋁處理、矽酮處理、脂肪酸皂處理、糊精脂肪酸酯處理、氟處理等。又，藉由表面進一步被覆其他金屬於表面，亦可期改變其紫外線吸收特性。

本發明之多孔質氧化鈦粉體，係於熱及化學上皆安定

，可在無損及本發明所具之紫外線防護等效果下之質與量的範圍內配合：油脂、水、粉末、界面活性劑、低級醇、多元醇、保濕劑、防腐劑、高分子、氧化防止劑、香料、各種藥劑等。

作為可與本發明之多孔質氧化鈦粉體一起配合之油脂，可舉出一般化妝料中所用的油脂。可列舉如：液體油脂、固體油脂、臘、碳氫化合物、高級脂肪酸、高級醇、酯油、矽酮等，惟，並非限定於上述之油脂。又，此等油脂，可任意選擇 1 種或至少 2 種以上使用。

作為可與本發明之多孔質氧化鈦粉體一起配合之粉末，可舉出一般化妝料中所使用的粉末。可列舉如：無機顏料、珠光顏料、金屬粉末顏料、有機顏料、天然色素等，惟，並非限定於上述粉末。

作為可與本發明之多孔質氧化鈦粉體一起配合之界面活性劑，不論其離子性之有無可使用一般可配合於化妝料中之界面活性劑。可列舉如：陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、親油性非離子系界面活性劑、親水性非離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等。又，本發明並非僅限定於前述界面活性劑中。又，此等界面活性劑可任意選擇 1 種或至少 2 種以上來配合。

將本發明之多孔質氧化鈦粉體配合於化妝料中使用的場合，化妝料之作成形態並無特別限定，可作為例如：粉末狀、乳霜狀、棒狀、鉛筆狀、液體狀等，可依用途而作成各種形態，而可提供隔離霜、粉底、香粉、腮紅、口

紅、睫毛膏、眼影、眼線、乳霜、乳液、化妝水等各種化妝料。

如上述所說明般，依據本發明，於將氧化硫酸鈦或四氯化鈦等之鈦鹽進行水解時，使作為添加劑之脂肪族醇及/或具有羧基或羰基之物質共存，並進一步以酸進行加熱處理，則可得到比表面積非常大、具有優異紫外線防護力、使用性、透明性之多孔質氧化鈦粉體。又，藉由併用脂肪族醇與羧基/羰基化合物，或調整添加劑之濃度，可改變粒徑、比表面積與結晶型。

實施例

以下，就本發明之較佳的實施例加以說明。惟，本發明並非限定於此。

實施例 1

添加 1 莫耳的甘油至 1L 之 1 莫耳/L 四氯化鈦水溶液中，於 90℃ 下加熱 3 小時。然後，將過濾後的殘餘再分散於 1L 的離子交換水中，並添加 4 莫耳的鹽酸，於 90℃ 下加熱 3 小時。將此溶液以氫氧化鈉調整為 pH7。然後，水洗過濾、乾燥(105℃、12 小時)後製得粉體。

所得之氧化鈦粉體之 TEM 相片示於圖 1。此粉體之結晶型為金紅石型，為粒徑約 90nm、比表面積 361m²/g 之多孔質氧化鈦，其形狀為球狀。

實施例 2

除了改變實施例 1 中之甘油的濃度之外，係以與實施例 1 相同的做法調製成粉體。結果示於表 1。

表 1

甘油 (莫耳/L)	形狀	粒徑 (μm)	結晶型	比表面積 (m^2/g)
0	扇狀或 有龜裂的球狀	1~5	金紅石	125
0.1	多孔質球狀 (有二級粒子間之凝集)	0.3~2	金紅石	134
0.5	多孔質球狀	0.04	金紅石	355
1	多孔質球狀	0.09	金紅石	361
2	多孔質球狀	0.10	銳鈦礦	333
3	多孔質球狀 (稍有形狀之破壞)	0.06	銳鈦礦	302
5	微粒子之凝集物 (形狀不定，幾無細孔)	-	銳鈦礦	35

由表 1 可知：隨脂肪族醇濃度(甘油濃度)不同，粒徑、比表面積會隨之變化。於未添加脂肪族醇的場合與添加過多之場合，比表面積較小、無法製得球狀的多孔質粉體。因此，作為脂肪族醇濃度，宜為 0.1~5 莫耳/L，而以 0.5~3 莫耳/L 為佳。

又，由表 1 可明白：隨脂肪族醇的添加量不同，粉體的結晶型亦會改變。

比較例 1

實施例 1 中，除了於加熱水解後未進行鹽酸處理即進行氫氧化鈉處理之外，係以與實施例 1 相同的做法製得粉體。

製得之粉體，結晶型為金紅石型，為粒徑約 200nm、比表面積 $220\text{m}^2/\text{g}$ 之氧化鈦粉體。

實施例 3

除了與甘油一起加入 3 莫耳的醋酸之外，係以與實施

例 1 相同的做法製造粉體，製得結晶型為銳鈦礦型，粒徑約 30nm、比表面積 $389\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。本粉體之 TEM 相片示於圖 2。

將本實施例 3 與實施例 1 比較可得知：藉由併用羧基/羰基化合物，粒徑變得更小，且結晶型亦由金紅石型轉變成銳鈦礦型。

實施例 4

除了與甘油一起加入 1 莫耳的丙酸之外，係以與實施例 1 相同的做法製造粉體，製得結晶型為金紅石型，粒徑約 60nm、比表面積 $333\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。

實施例 5

將 3 莫耳的 1,3-丁二醇添加至 1 莫耳/L 的四氯化鈦水溶液 1L 中，於 70°C 下加熱 5 小時。然後，將過濾後之殘餘再分散於 1L 的離子交換水中，並添加 4 莫耳的鹽酸，於 70°C 下加熱 5 小時。將此溶液以碳酸鈉調整為 pH7。然後，經水洗過濾、乾燥 (105°C 12 小時) 後製得粉體。

此粉體之結晶型為金紅石型，為粒徑約 20nm、比表面積 $334\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。

實施例 6

除了使用氧化硫酸鈦代替四氯化鈦之外，係以與實施例 3 相同的做法製造粉體，製得結晶型為銳鈦礦型，為粒徑約 60nm、比表面積 $327\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。

實施例 7

除了將甘油濃度作成 0.1 莫耳/L 之外，係以與實施例

3 相同的做法製造粉體，製得結晶型為銳鈦礦型，為粒徑約 10nm、比表面積 $455\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。

實施例 8

除了以醋酸代替甘油之外，係以與實施例 1 相同的做法製造粉體，製得結晶型為銳鈦礦型，為粒徑約 20nm 及 600nm、比表面積 $285\text{m}^2/\text{g}$ 之多孔質氧化鈦。

圖 3 為實施例 3 粉體之透光率曲線。透光率之測定，係將粉體在蓖麻油中用三輥機進行分散，並將其 5% 之分散液以 $5\mu\text{m}$ 之塗佈器塗佈於透明石英板上而進行。作為比較對照，係使用市售之超微粒子氧化鈦（鈦工業（股）製，ST485）。由圖 3 可得知：本發明之粉體具有紫外線吸收能力，並為透明性優異者。

以下，就配合本發明之多孔質氧化鈦粉體之化妝料加以說明。又，配方表中所示數值的單位為質量%。

配方例 1 O/W 乳液型防曬劑

1. 本發明之多孔質氧化鈦粉體	10
2. 氧化鋅	5
3. 硬脂酸	2
4. 十六醇	1
5. 凡士林	5
6. 矽酮油	2
7. 流動石蠟	10
8. 甘油基單硬脂酸酯（自乳化型）	1
9. 聚羥乙烯（25 莫耳）單油酸酯	1

10. 聚乙二醇 1500	5
11. 矽酸鋁鎂	0.5
12. 精製水	57.5
13. 香料	適量
14. 防腐劑	適量

將聚乙二醇加入精製水中，經加熱溶解後，加入氧化鋅、矽酸鋁鎂，以均質混合機均勻地分散，保持於 70℃（水相）。混合其他成分，並加熱溶解保持於 70℃（油相）。將油相加入水相中，以均質混合機均勻地乳化分散，乳化後於攪拌混合下冷卻至 35℃。以上述之做法製得 O/W 乳液型防曬劑。

將得到之防曬劑，藉由 10 名專門評審人員進行感官試驗，得到使用感良好、亦不會脫色而對肌膚之親和性佳之評價。且即使於數日間使用所進行之紫外線防護效果試驗，亦得到不會晒傷、良好之評價。

配方例 2 粉底

1. 本發明之多孔質氧化鈦粉體	12
2. 雲母鈦	6
3. 滑石粉	15
4. 絹雲母	25
5. 氧化鐵	5
6. 球狀尼龍粉末	2
7. 球狀 PMMA 粉末	4
8. 氮化硼粉末	1

9. 雲母	餘量
10. 聚醚改質矽酮	0.5
11. 倍半異硬脂酸山梨糖醇酐	1
12. 流動石蠟	3
13. 二甲基聚矽氧烷	1
14. 凡士林	2
15. 對甲氧基桂皮酸 2-乙基己酯	2
16. 三異辛酸甘油酯	0.5
17. 防腐劑	適量
18. 香料	適量

將上述 1~9 的成分均勻地混合，對其加入經加熱溶解之 10~18 的成分，再均勻地加以混合，藉由填充到容器中調整成粉底。對此粉底進行感官試驗，得到不會脫色、使用感優異，且紫外線防護效果亦高之評價。

配方例 3 口紅

1. 本發明之多孔質氧化鈦粉體	8
2. 雲母鈦	4
3. 巴西棕櫚蠟	1
4. 小燭樹蠟	2
5. 精製地蠟	10
6. 三異辛酸甘油酯	9
7. 二異硬脂酸甘油酯	13
8. 二甲基聚矽氧烷	5

(黏度：90,000mPa·s 於 25°C)

9. 二甲基聚矽氧烷	5
(黏度：10mPa·s 於 25℃)	
10. 矽酮樹脂	8
11. 角鯊烷	餘量
12. 羥丙基- β -環糊精	1
13. 昆士蘭果油脂肪酸膽固醇酯	3.5
14. 合成矽酸鈉鎂	0.5
15. 疏水性二氧化矽	0.5
16. 精製水	2
17. 色料	適量
18. 防腐劑	適量
19. 香料	適量

將 14、15 分散到加熱至 60℃ 之 13 中，對其加入均勻溶解之 12 與 16，充分進行攪拌，再加入另外已加熱溶解之 3~11，再充分加以攪拌。然後，加入 1~2 及 16~18 之各成分進行攪拌，使其分散，然後，填充到容器中製得口紅。此口紅具有優異的紫外線防護效果。

配方例 4 W/O 乳化型防曬劑

A 成分

辛基甲氧基肉桂酸酯	2.0
十甲基環戊矽氧烷	30.5
三甲基矽氧基矽酸鹽	2.5
二甲基矽	5.0
POE 聚甲基矽氧烷共聚物	1.0

二甲基硬脂基鉍鋰蒙脫石 0.7

硬脂酸處理多孔質氧化鈦 10.0

(實施例 1 製得之粉體以硬脂酸處理者)

B 成分

1,3-丁二醇 5.0

精製水 餘量

製法及評價

藉由一邊將 A 成分以均質攪拌機進行攪拌下，緩緩加入 B 成分進行乳化，而製得 W/O 乳化型防曬劑。

將所製得之防曬劑，藉由 10 名之專門評審人員進行感官試驗之結果，得到使用感良好、亦不會脫色而對肌膚之親和性佳之評價。且即使於數日間使用所進行之紫外線防護效果試驗，亦得到不會晒傷、良好之評價。

【圖式簡單說明】

圖 1 係本發明之多孔質氧化鈦粉體之透過型電子顯微(TEM)相片。

圖 2 係本發明之多孔質氧化鈦粉體之透過型電子顯微(TEM)相片。

圖 3 係顯示本發明之多孔質氧化鈦粉體、及用以比較之市售超微粒子氧化鈦粉體之紫外線防護效果及可見光透光性之測定結果之圖。

伍、中文發明摘要：

為提供一種具有優異之紫外線防護力、使用性、透明性之氧化鈦粉體及其製造方法。

本發明之多孔質氧化鈦粉體，係由氧化鈦初級粒子所聚集而形成之平均粒徑 $0.01\sim 100\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $250\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 者。將鈦鹽溶液在脂肪族醇及/或具有羧基或羰基之物質存在下進行加熱水解，然後以酸進行加熱處理，可製得該多孔質氧化鈦粉體。該氧化鈦初級粒子，以平均粒徑 $1\sim 50\text{nm}$ 、粉體之長徑與短徑之比為 0.75 以上之大致球形為佳。

陸、英文發明摘要：

101



151 9

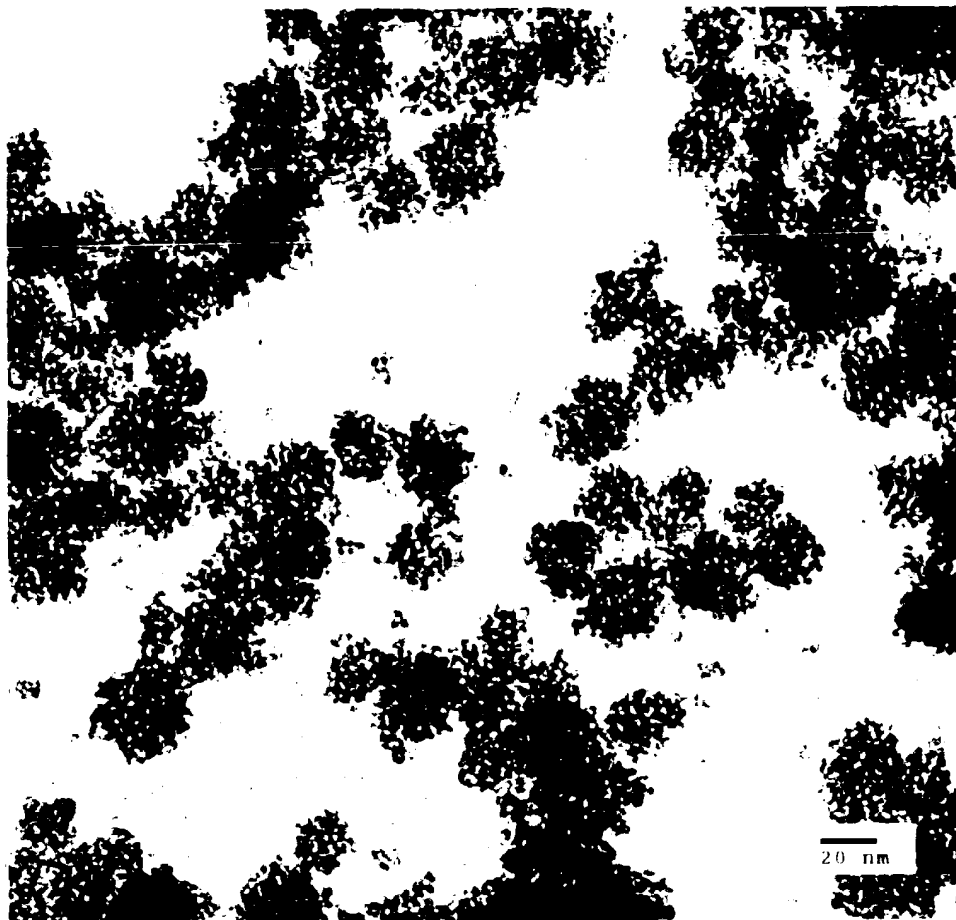
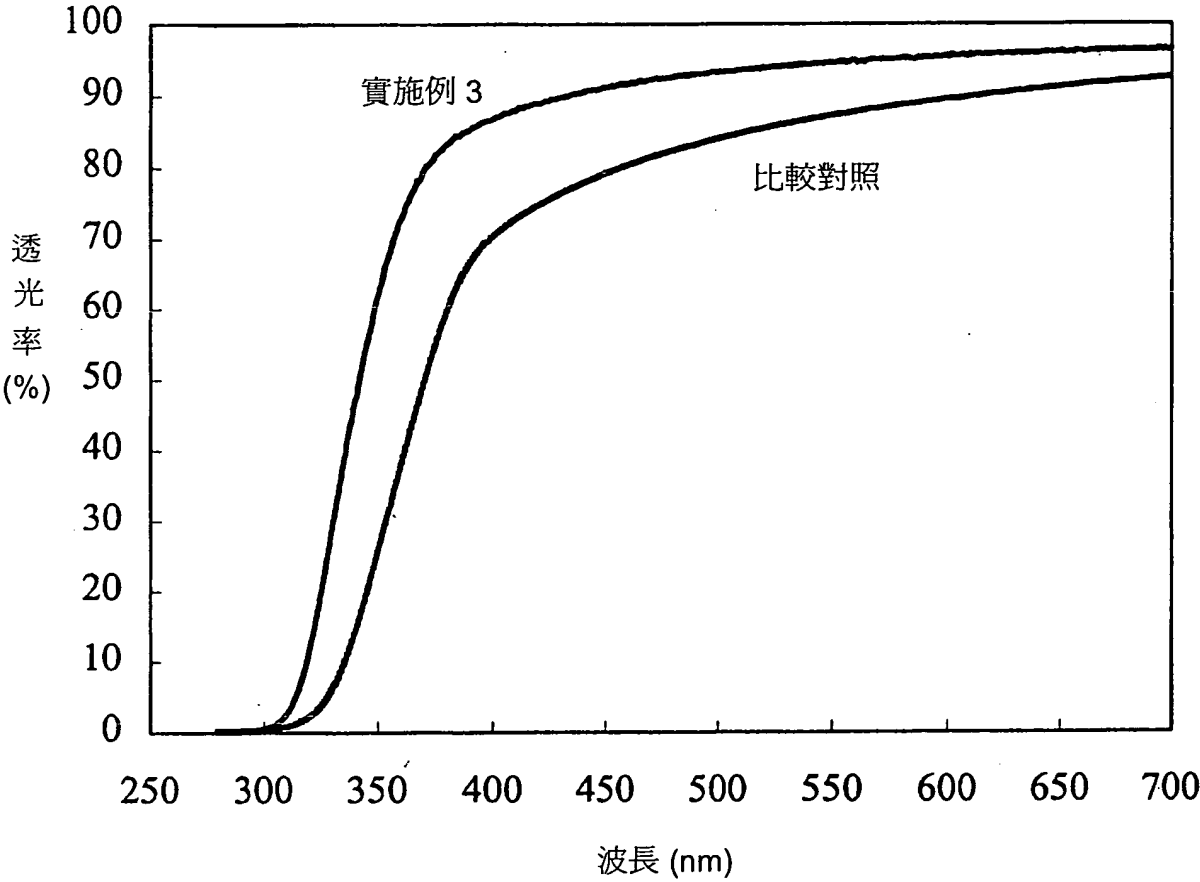


圖 3



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

96年7月10日修(復)正件

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93107739

※ 申請日期：93.7.23

※ IPC 分類：C01G 23/053

壹、發明名稱：(中文/英文)

多孔質氧化鈦粉體及其製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

資生堂股份有限公司

代表人：(中文/英文)

前田 新造

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都中央區銀座 7-5-5

國 籍：(中文/英文)

日本

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

鹽 庄一郎

住居所地址：(中文/英文)

日本神奈川縣橫濱市都築區早渕 2-2-1 資生堂股份有限公司研究中心(新橫濱)內

國 籍：(中文/英文)

日本

拾、申請專利範圍：

1.一種多孔質氧化鈦球狀粉體，其特徵在於，係由氧化鈦初級粒子所聚集而形成之平均粒徑 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 之多孔質粉體，且其比表面積 $327\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項之多孔質氧化鈦球狀粉體，其中，該氧化鈦初級粒子之平均粒徑為 $1\sim 50\text{nm}$ 。

3.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之多孔質氧化鈦球狀粉體，該粉體係長徑與短徑比為 0.75 以上之大致球形者。

4.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之多孔質氧化鈦球狀粉體，其結晶型係金紅石型。

5.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之多孔質氧化鈦球狀粉體，其結晶型係銳鈦礦型。

6.一種多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其特徵在於，係將鈦鹽溶液在脂肪族多元醇存在下、或在脂肪族多元醇及具有羧基或羰基物質之存在下於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 進行加熱水解，然後於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 以酸進行加熱處理。

7.如申請專利範圍第 6 項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，係將鈦鹽溶液在脂肪族多元醇存在下於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 進行加熱水解，然後於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 以酸進行加熱處理。

8.如申請專利範圍第 6 項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，係將鈦鹽溶液在脂肪族多元醇及具有羧基或羰基物質之存在下於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 進行加熱水解，然後於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 以酸進行加熱處理。

9.如申請專利範圍第 6~8 項中任一項之多孔質氧化鈦

球狀粉體之製造方法，其中，該脂肪族多元醇係擇自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥乙基丙烷、丁四醇、木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇、麥芽糖醇所構成群中之1種或至少2種。

10.如申請專利範圍第8項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其中，該具有羧基或羰基之物質係脂肪族羧酸或其衍生物。

11.如申請專利範圍第9項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其中，該具有羧基或羰基之物質係脂肪族羧酸或其衍生物。

12.如申請專利範圍第10項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其中，該具有羧基或羰基之物質係乙酸。

13.如申請專利範圍第11項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其中，該具有羧基或羰基之物質係乙酸。

14.如申請專利範圍第6~8項中任一項之多孔質氧化鈦球狀粉體之製造方法，其係於酸加熱處理後，進一步藉由鹼進行pH調整。

15.一種化妝料，其係配合有申請專利範圍第1~5項中任一項之多孔質氧化鈦球狀粉體。

拾壹、圖式：

如次頁