



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I635871 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：103145179

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 24 日

(51) Int. Cl. : A61K8/19 (2006.01)

A61K8/27 (2006.01)

A61Q17/04 (2006.01)

(30) 優先權：2013/12/24 日本

JP2013-265962

(71) 申請人：堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)  
日本(72) 發明人：末田学 SUEDA, SATORU (JP)；橋本充央 HASHIMOTO, MITSUO (JP)；和田瑞  
穂 WADA, MIZUHO (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

US 5,976,511A

US 2007/0149395A1

審查人員：劉祥音

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：26 共 54 頁

(54) 名稱

氧化鈰被覆氧化鋅粒子、其製造方法、紫外線遮蔽劑及化妝料

(57) 摘要

提供一種 400~320nm 之 UV-A 波之區域中之紫外線遮蔽性能得到改善之氧化鋅粒子。

一種氧化鈰被覆氧化鋅粒子，係由成為母體之原料氧化鋅粒子、及被覆形成於母體粒子表面之氧化鈰層構成，其特徵在於：關於氧化鈰之比率，相對於氧化鋅 100 重量%，氧化鈰量為 5~30 重量%，且該氧化鈰被覆氧化鋅粒子之粒徑為 0.01 $\mu$ m 以上，該氧化鈰被覆氧化鋅粒子之比表面積為 5.0m<sup>2</sup>/g 以上。

指定代表圖：

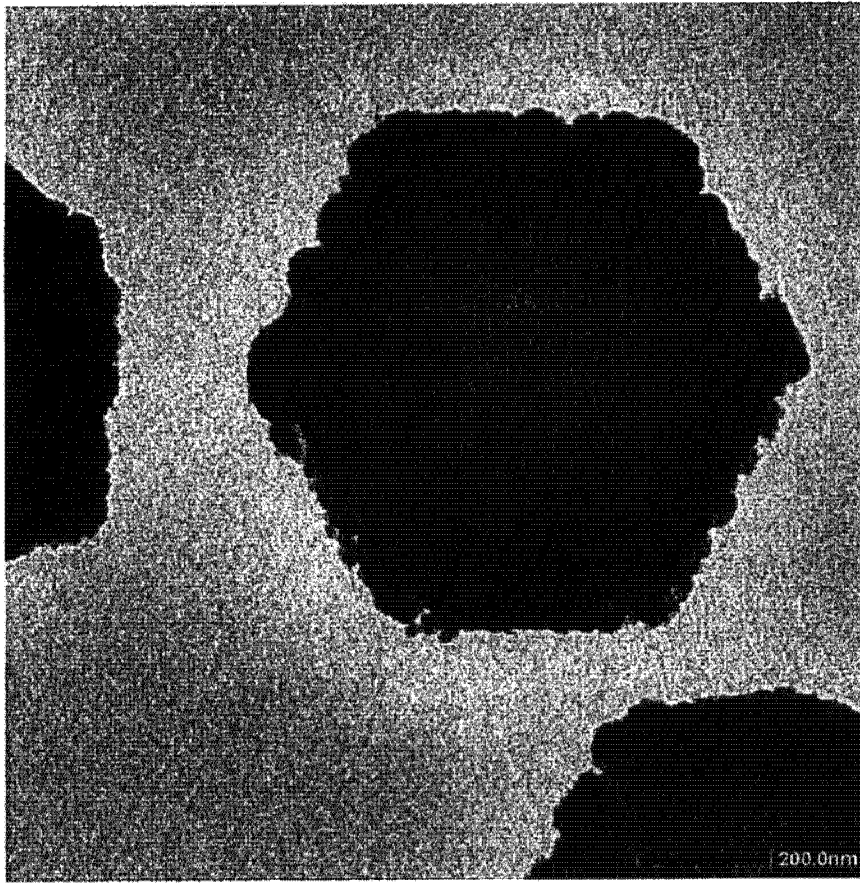


圖1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

氧化銻被覆氧化鋅粒子、其製造方法、紫外線遮蔽劑及化妝料

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種氧化銻被覆氧化鋅粒子、其製造方法、紫外線遮蔽劑及化妝料。

## 【先前技術】

【0002】 太陽光中所含之紫外線按波長分類為 400~320 nm 之 UV-A 波、320~290 nm 之 UV-B 波、290~100 nm 之 UV-C 波，UV-A 波佔有照射到地面之總太陽紫外線量之 97%多，透過玻璃或雲，滲透至皮膚之深層之真皮，成為引起皺紋或鬆弛之光老化之原因。

【0003】 先前，紫外線對策係重視對日曬產生較強影響之 UV-B 波之對策，但近年來，對光老化之研究不斷發展，對 UV-A 波之對策亦引起消費者之注目。

【0004】 為了高效地遮蔽 UV-A 波，必須於製品中摻合較多的有機化合物系之紫外線吸收劑、或無機化合物系之紫外線遮蔽劑。另一方面，有機化合物系之紫外線吸收劑係安全性得到充分認可之素材，但關於特定之紫外線吸收劑，亦有於化妝料中之摻含量受到限定者。根據以上情況而謀求僅利用無機化合物系之紫外線遮蔽劑來充分地遮蔽 UV-A 波。

【0005】 防曬製品所使用之以氧化鋅或氧化鈦為代表之無機化合物

系紫外線遮蔽劑係藉由紫外線於粉體表面發生散射之效果、紫外線被粉體粒子吸收之效果而表現其防紫外線功能。散射效果係來自粒子之折射率或粒子尺寸，吸收效果係來自粉體粒子具有之帶隙能 ( $E_g$ )。由於氧化鋅之  $E_g$  為 3.2 eV，電子激發為直接躍遷，故而可實質上高效地吸收對應於  $E_g$  之值之 388 nm 以下之波長之光。另一方面，作為化妝品用途而廣泛使用之金紅石型氧化鈦之  $E_g$  為 3.0 eV，但氧化鈦之電子激發為間接躍遷，故而可實質上高效地吸收來自較對應於原本之  $E_g$  之值之 413 nm 短波長側之大致 320 nm 以下之光之波長。

【0006】 另一方面，作為其他無機化合物系紫外線遮蔽劑，氧化銻亦為公知。氧化銻之  $E_g$  為 3.1 eV，對應於該值之波長為 400 nm，因此期待高效地吸收來自 UV-A 波之上限即 400 nm 以下之 UV-A 波，但由於氧化銻亦與氧化鈦同樣地電子激發為間接躍遷，故而預測實質上僅吸收較對應於原本之  $E_g$  之值之波長短波長側之紫外線。關於此方面，由本發明者等人進行驗證並確認若為氧化銻單獨體則無法獲得對 UV-A 波之充分之紫外線遮蔽性能。又，由於氧化銻為屬於稀土元素之價格高昂之材料，故而將其單獨用於通用用途並不現實。

【0007】 於專利文獻 1 中記載有一種於氧化鋅粒子上表面載持有氧化銻之複合粒子作為玻璃研磨用複合粒子。然而，於該文獻之方法中，僅記載了作為玻璃研磨劑之使用，並未對提昇化妝料等領域之紫外線遮蔽能進行研究。

【0008】 於專利文獻 2、3、4 中記載有使氧化鋅中含有氧化銻而成之氧化鋅粒子。然而，必須對該等氧化鋅粒子進行 350°C 以上之如使氧化

銻之粒子形狀、尺寸發生變化之溫度之加熱處理。於進行此種加熱處理之情形時，氧化銻粒子本身粗大化，損害作為氧化銻之微粒子之功能性，無法獲得充分之紫外線遮蔽能。又，該等文獻中記載之粒子係氧化鋅與氧化銻之複合氧化物。推測於複合氧化物之情形時，會失去與氧化銻之混合量、即氧化鋅粒子之減少量相應的氧化鋅之紫外線吸收特性及光散射特性，無法使其對 UV-A 波、UV-B 波均具有充分之紫外線遮蔽能。

【0009】 [專利文獻 1]國際公開 2013/042596

[專利文獻 2]日本特開平 6-345427 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 5-222317 號公報

[專利文獻 4]日本特開昭 62-275182 號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 本發明係鑒於上述問題點，其目的在於提供一種尤其是 400~320 nm 之 UV-A 波之區域中之紫外線遮蔽性能得到改善之氧化鋅粒子。

[解決課題之技術手段]

【0011】 本發明係一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，係由成為母體之原料氧化鋅粒子、及被覆形成於母體粒子表面之氧化銻層構成，其特徵在於：關於氧化銻之比率，相對於氧化鋅 100 重量%，氧化銻量為 5~30 重量%，且該氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上，該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積為 5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  以上。

上述氧化銻被覆氧化鋅粒子之形狀較佳為六角板狀或六角柱狀。

【0012】 本發明亦為一種氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法，其特徵在於：包含下述步驟（1）：對成為母體之原料氧化鋅粒子之水性漿料，於溫度 10°C 以上至 90°C 以下之範圍，一面保持 pH 值  $9\pm 3$  一面添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液，不包含於 350°C 以上之溫度進行加熱處理之步驟。

上述氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法進而較佳為具有下述步驟（2）：將上述步驟（1）中獲得之粒子於 100°C 以上且未達 350°C 乾燥 1~24 小時。

【0013】 本發明亦為一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，其特徵在於：係藉由上述製造方法而獲得。

本發明亦為一種紫外線遮蔽劑，其特徵在於：含有上述氧化銻被覆氧化鋅粒子。

本發明亦為一種化妝料，其特徵在於：含有上述氧化銻被覆氧化鋅粒子。

[發明之效果]

【0014】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子具有較通常之氧化鋅粒子、或氧化鋅與氧化銻之混合物或複合氧化物優異之紫外線遮蔽能力，進而於 UV-A 波之遮蔽方面具有優異之功能。若為氧化銻粒子單獨體則僅對 UV-B 波之紫外線遮蔽效果優異，因此藉由製成於母體之氧化鋅粒子之表面被覆有氧化銻之氧化銻被覆氧化鋅粒子，可較氧化鋅粒子單獨體、氧化銻單獨體、或其等之混合物或複合物進一步提昇對 UV-A 波之紫外線遮蔽性能，為先前未有之新穎之技術。

**【圖式簡單說明】**

【0015】 圖 1 係表示實施例 1 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 2 係表示實施例 1 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 3 係表示實施例 2 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 4 係表示實施例 2 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 5 係表示實施例 3 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 6 係表示實施例 3 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 7 係表示比較例 1 之成為母體之六角板狀氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 8 係表示比較例 2 之成為母體之六角柱狀氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 9 係表示比較例 3 之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 10 係表示比較例 3 之氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 11 係表示比較例 4 之氧化銻粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 12 係表示比較例 4 之氧化銻粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 13 係表示比較例 6 之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 14 係表示比較例 6 之氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 15 係表示比較例 7 之成為母體之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 16 係表示比較例 8 之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 17 係表示比較例 8 之氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 18 係表示比較例 9 之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 19 係表示比較例 9 之氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 20 係表示比較例 10 之氧化鋅粒子之穿透式電子顯微鏡照片之圖。

圖 21 係表示比較例 10 之氧化鋅粒子之 X 射線繞射之光譜之圖。

圖 22 係表示將實施例 1 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率及比較例 1 之氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率、及將比較例 1 之氧化鋅粒子與比較例 2 之氧化銻粒子以與實施例 1 之氧化銻被覆氧化鋅粒子之 ZnO/CeO<sub>2</sub> 組成比相同之比混合而成之混合物（比較例 5）之塗膜之紫外線遮蔽率進行比較之 300~400 nm 之紫外線波長區域中之總光線透射率曲線之圖。

圖 23 係圖示實施例及比較例之氧化鋅粒子之粒徑之測量方法之示意圖。

圖 24 係圖示六角板狀氧化鋅粒子之縱橫比之測量方法之示意圖。

圖 25 係圖示六角柱狀氧化鋅粒子之縱橫比之測量方法之示意圖。

圖 26 係對紫外線遮蔽率 1 (%)、紫外線遮蔽率 2 (%) 之說明圖。

**【實施方式】**

【0016】 本發明係一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，係由成為母體之原料氧化鋅粒子、及被覆形成於母體粒子表面之氧化銻層構成，其特徵在於：該氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑為  $0.01 \mu\text{m}$  以上，該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積為  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。

【0017】 即，發現於本發明中，藉由以氧化鋅粒子作為母體，並將作為母體之氧化鋅粒子表面以氧化銻被覆，而可於不損害氧化鋅之電子激發之直接躍遷之性質之情況下提昇  $400 \text{ nm}$  以下之波長之紫外線之遮蔽率。進而發現，以氧化鋅粒子作為母體之氧化銻被覆氧化鋅粒子之紫外線遮蔽率顯示較將氧化鋅粒子與氧化銻單純地混合而得之混合物或複合氧化物之紫外線遮蔽率高之遮蔽性能，從而完成本發明。

【0018】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子係於氧化鋅粒子表面被覆有氧化銻者。該等並非為形成複合氧化物者，而是分別作為個別之粒子存在，於成為母體之原料氧化鋅粒子表面存在氧化銻粒子。

【0019】 此種狀態之氧化銻被覆氧化鋅粒子之紫外線遮蔽能力優異之原因雖不明確，但可推測係由於以下作用：藉由保持成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之形狀與粒徑，而可於不損害母體之氧化鋅粒子所具有之紫外線吸收特性與光散射特性下，藉由被覆於其表層之氧化銻粒子之紫外線吸收特性及光散射特性進一步遮蔽紫外線。

【0020】 另一方面，推測單純之氧化鋅粒子與氧化銻之混合物或複合氧化物限於賦予各個粒子之性能之加權平均之性能，而會失去與氧化銻之混合量即氧化鋅粒子之減少量相應的氧化鋅之紫外線吸收特性及光散射

特性。又，推測於藉由中和沈澱法僅製備氧化銻之情形時，由於氧化銻粒子成為超微粒子之凝集體，故而難以充分地分散，因該粒子凝集而失去作為微粒子之功能性，導致紫外線遮蔽性能之降低。

藉此，推測本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子可獲得較氧化鋅與氧化銻之單純之混合物、或於氧化鋅粒子中存在氧化銻之紫外線遮蔽劑優異之性能。

【0021】 此種氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑為  $0.01 \mu\text{m}$  以上。藉由設為該範圍內者，在摻合於化妝料等中而使用時使得氧化銻被覆氧化鋅粒子所具有之紫外線遮蔽性能或物理特性充分發揮功能，於此方面而言較佳。上述粒徑更佳為  $0.02 \mu\text{m}$  以上，進而較佳為  $0.05 \mu\text{m}$  以上。上述粒徑之上限並無特別限定，更佳為  $20 \mu\text{m}$  以下，進而較佳為  $10 \mu\text{m}$  以下。再者，於本說明書中，粒子之粒徑係以穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）照片之 2000~50000 倍之視野下之定方向徑（夾著粒子之固定方向之二條平行線之間隔；對圖像上之任何形狀之粒子均於固定方向測定）所定義之粒徑（ $\mu\text{m}$ ），為藉由如下方法測定之值：測量 TEM 照片內之 250 個粒子之定方向徑，求出其累積分佈之平均值。關於上述粒徑之測定方法隨附有圖 23。

【0022】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子之特徵在於：該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積為  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上，更佳為  $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。若比表面積未達  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則被覆於氧化銻被覆氧化鋅粒子之表面之氧化銻粒子粗大化，尤其是 UV-A 波之區域中之紫外線遮蔽性能變得不充分，故而不佳。上述比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）係藉由全自動 BET 比表面積測定裝置

Macorb (Mountech 公司製造) 而測定之值。

【0023】 進而，本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為該氧化銻被覆氧化鋅粒子之氧化銻量／比表面積為  $2.0 \text{ g\%/m}^2$  以下。藉由製成此種氧化銻被覆氧化鋅粒子，而於氧化鋅粒子表面形成緻密之氧化銻層，可成為 UV-A 波之區域中之紫外線遮蔽性能尤其優異者。

【0024】 即，藉由成為此種具有優異之紫外線遮蔽能力者，而可於摻合於化妝料、油墨、塗料等時發揮優異之紫外線遮蔽能力。上述紫外線遮蔽能力係製成實施例中敘述之塗膜，並利用分光光度計 V-570 (日本分光公司製造) 測定該塗膜而得之值。

【0025】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子之氧化銻之比率，相對於氧化鋅 (成為母體之氧化鋅粒子) 100 重量%，氧化銻量為 5~30 重量%。藉由成為該範圍內者，而可於不損害成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之紫外線遮蔽性能下，進一步提高紫外線遮蔽性能，於此方面而言較佳。若氧化銻量低於 5 重量%，則紫外線遮蔽性能不充分，若氧化銻量超過 30 重量%，則會成為如氧化銻未全部被覆於氧化鋅粒子而混合之狀態，從而使紫外線遮蔽性能降低。上述氧化銻量係藉由螢光 X 射線分析裝置 ZSX Primus II (理學公司製造) 測定以氧化物換算之 Zn 量與 Ce 量而得之值，適用之軟體為 EZ scan (SQX)。

【0026】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為其表面被覆緻密者。具體而言，係指氧化銻粒子以形成連續之層之方式密集之形態。關於表面被覆層，更佳為於被覆層內部不形成孔隙等，又，更佳為連續之層不中斷地存在。

【0027】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子之氧化銻量／比表面積 ( $\text{g\%/m}^2$ ) 較佳為  $0.01 \text{ g\%/m}^2$  以上且  $2.0 \text{ g\%/m}^2$  以下，更佳為  $0.05 \text{ g\%/m}^2$  以上且  $1.5 \text{ g\%/m}^2$  以下。藉由設為上述範圍，而可於成為母體之原料氧化鋅粒子表面緻密且充分地被覆  $\text{CeO}_2$  層。於未達  $0.01 \text{ g\%/m}^2$  之情形時，因成為母體之氧化鋅粒子與被覆氧化銻粒子之粒子尺寸差異變小而成為混合物之各種形態，又，於超過  $2.0 \text{ g\%/m}^2$  之情形時，無法獲得較佳之紫外線遮蔽性能。氧化銻量／比表面積 ( $\text{g\%/m}^2$ ) 係上述螢光 X 射線分析值 (%) (以  $\text{CeO}_2$  換算) 之值除以上述比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 之值而得之值。

【0028】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為出現於 X 射線繞射之繞射角  $2\theta = 28.6 \pm 0.3^\circ$  之範圍內之  $\text{CeO}_2$  之最大峰值之半高寬成為 0.4 以上，進而較佳為成為 0.5 以上。藉由設為上述範圍，粒子不會粗大化而可於氧化鋅粒子表面被覆微細之氧化銻粒子。於半高寬未達 0.4 之情形時，無法獲得較佳之紫外線遮蔽性能。 $\text{CeO}_2$  之最大峰值之半高寬係利用具有鋼管球之 X 射線繞射裝置 Ultima III (理學公司製造) 而測得之值。

【0029】 於本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子中，較佳為構成表面被覆之氧化銻為粒子形狀者。該粒子形狀之氧化銻較佳為粒徑為 1~20 nm。再者，該氧化銻之粒徑係以穿透式電子顯微鏡 JEM-2100 (日本電子公司製造) 照片之 2000~50000 倍之視野下之定方向徑 (夾著粒子之固定方向之兩根平行線之間隔；對圖像上之任何形狀之粒子均於固定方向上測定) 定義之粒徑 ( $\mu\text{m}$ )，為藉由如下方法測定之值：測量 TEM 照片內之 250 個粒子之定方向徑，求出其累積分佈之平均值。

【0030】 上述成為母體之原料氧化鋅粒子較佳使用粒徑 0.01~20

$\mu\text{m}$  者。藉由設為上述範圍內者，而可將粒徑大於氧化銻粒子之氧化鋅粒子作為氧化銻被覆氧化鋅粒子之母體粒子，藉此可保持母體氧化鋅粒子之特性，並且進一步提昇紫外線遮蔽性能，於此方面而言較佳。上述下限更佳為  $0.02\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為  $0.05\ \mu\text{m}$ 。上述上限更佳為  $10\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為  $5\ \mu\text{m}$ 。

【0031】 作為上述成為母體之原料氧化鋅粒子，更合適為較佳為使用國際公開 2012/147886 號中揭示之六角板狀氧化鋅粒子、國際公開 2012/147887 號中揭示之六角柱狀氧化鋅粒子。

【0032】 藉由使用六角板狀氧化鋅粒子、六角柱狀氧化鋅粒子作為上述成為母體之原料氧化鋅粒子，不僅可顯示優異之紫外線遮蔽性能，而且藉由因具有特定之粒子形狀而產生之物理效果而亦可發揮出作為化妝料素材之優異之功能。尤其是，六角板狀氧化鋅粒子係可獲得因六角板狀之形狀而帶來之光滑之觸感，且柔焦性亦優異之粒子。本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子藉由將具有此種優異之效果之六角板狀氧化鋅粒子或六角柱狀氧化鋅粒子作為母體，不僅可使  $400\ \text{nm}$  以下之區域中之紫外線吸收能力更優異，亦可賦予如上述之各種功能性，於此方面而言較佳。以下，對該等六角板狀氧化鋅粒子及六角柱狀氧化鋅粒子進行詳細敘述。再者，該等製造方法於國際公開 2012/147886 號、國際公開 2012/147887 號中分別有具體之記載。

【0033】 上述成為母體之六角板狀氧化鋅粒子之粒徑較佳為  $0.01\ \mu\text{m}$  以上。藉由適當控制氧化鋅粒子之粒徑，而可選擇性地賦予良好之潤滑性、柔焦效果、紫外線遮蔽性、可見光透明性等各種性能。上述粒徑更

佳為  $0.02 \mu\text{m}$  以上，進而較佳為  $0.03 \mu\text{m}$  以上。

上述粒徑之上限較佳為  $20 \mu\text{m}$  以下，更佳為  $10 \mu\text{m}$  以下，進而較佳為  $5 \mu\text{m}$  以下。

【0034】 進而，上述成為母體之六角板狀氧化鋅粒子之縱橫比較佳為 2.5 以上。即，為具有六角板狀形狀之氧化鋅粒子，藉由此種形狀，尤其是於用於化妝料之情形時，潤滑性良好，可獲得優異之使用感。上述成為母體之六角板狀氧化鋅粒子之縱橫比係於在穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）照片之 2000~50000 倍之視野下，對六角板狀氧化鋅粒子之六角形狀面朝向正面之粒子測量以其定方向徑（夾著粒子之固定方向之兩根平行線之間隔；對圖像上之六角形狀面朝向前面之粒子於固定方向測定）定義之粒徑（ $\mu\text{m}$ ），並將測量出之 250 個粒子之平均值設為 L；對六角板狀氧化鋅粒子之側面朝向正面之粒子（目視為長方形之粒子）測量其厚度（ $\mu\text{m}$ ）（長方形之較短邊之長度），並將測量出之 250 個粒子之平均值設為 T 時，作為該等值之比： $L/T$  而求出之值。關於上述縱橫比之測定方法，隨附有圖 24。上述縱橫比更佳為 2.7 以上，進而較佳為 3.0 以上。

【0035】 作為六角柱狀之上述成為母體之原料氧化鋅粒子之粒徑較佳為  $0.1 \mu\text{m}$  以上且未達  $0.5 \mu\text{m}$ 。此種六角柱狀氧化鋅粒子可成為兼具較高之紫外線遮蔽性與透明性之粒子。

【0036】 進而，上述六角柱狀形狀之縱橫比較佳未達 2.5。即，於將六角柱狀之氧化鋅粒子中此種縱橫比較小之六角柱狀之氧化鋅粒子尤其是用於化妝料之情形時，可成為透明性及紫外線遮蔽性優異者。

【0037】 上述成為母體之六角柱狀氧化鋅粒子之縱橫比係根據以下方法而求出。關於六角柱狀氧化鋅粒子之縱橫比，係於穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）照片之 2000~50000 倍之視野下，對六角柱狀氧化鋅粒子之側面朝向正面之粒子（觀察為長方形或正方形之形狀之粒子）測量長徑與短徑，求出長徑與短徑之長度之比：長徑／短徑。以此方式對 TEM 照片內之 250 個六角柱狀氧化鋅粒子測量長徑／短徑，求出其累積分佈之平均值作為縱橫比。再者，關於六角形狀面朝向正面之六角板狀氧化鋅粒子，由於難以確認其厚度，故而將其自測量對象除外。將六角柱狀氧化鋅粒子之縱橫比之測量方法示於圖 25。

【0038】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法並無特別限定，例如可藉由以下所示之作為第二之本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法而製造。

【0039】 本發明亦為氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法。該製造方法係氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法，其包含對成為母體之原料氧化鋅粒子之水性漿料添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液之步驟，不包含 350°C 以上之加熱處理步驟。藉由此種製造方法，可獲得具有較高之紫外線遮蔽率之氧化銻被覆氧化鋅粒子。

【0040】 此種製造方法不包含 350°C 以上之加熱處理步驟。

原因雖不明確，但於 350°C 以上進行熱處理之情形時，氧化銻粒子因相互融合而粗大化，氧化銻被覆氧化鋅粒子表面之每單位面積之氧化銻粒子個數減少，由此導致氧化銻層遮蔽紫外線之面積減少而使紫外線吸收能力降低。又，因氧化銻粒子之粗大化而使紫外線波長區域之光之散射效果

降低。因此，藉由不包含 350°C 以上之加熱處理步驟之該製造方法，可獲得氧化銻粒子不粗大化而紫外線遮蔽性能較高之氧化銻被覆氧化鋅粒子。

【0041】 上述成為母體之原料氧化鋅粒子之粒徑、粒子形狀等並無特別限定，可使用六角板狀、六角柱狀、球狀、棒狀、針狀、紡錘狀、板狀等任意形狀者。其中，較佳為使用上述六角板狀、六角柱狀者。

【0042】 將上述成為母體之原料氧化鋅粒子添加至液體介質中而製備水性漿料。構成水性漿料之液體介質較佳為水或水與水溶性有機溶劑之混合液體，最佳為水。於使用水與水溶性有機溶劑之混合液體之情形時，作為水溶性有機溶劑，可使用甲醇、乙醇等低級醇，丙酮、乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇等可與水以任意比率混合之溶劑，水溶性有機溶劑之使用量，較佳相對於混合溶劑總量，為 1~30 重量%。

【0043】 於鋅鹽水溶液中添加成為母體之原料氧化鋅粒子而製成漿料之情形時，氧化鋅之濃度較佳為 10~500 g/l。又，視需要亦可添加分散劑。

【0044】 漿料之製備方法並無特別限定，例如可藉由於水中添加上述成分，於 10~90°C 分散 5~60 分鐘，從而製成氧化鋅之濃度為 10~500 g/l 之均勻之漿料。

【0045】 於上述漿料中，亦可藉由添加酸或鹼而使漿料之 pH 值成為特定之值，以於反應開始前產生較佳之反應。具體而言，較佳為將反應前之 pH 值設為 6 以上且未達 13。為此，較佳為添加氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨等鹼性化合物或其水溶液。

【0046】 於本發明之被覆氧化鋅粒子之製造方法中，較佳為對上述

漿料一面保持 pH 值、溫度之條件，一面同時添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液。藉此，可獲得於可在成為母體之原料氧化鋅粒子不溶解之情況下，於氧化鋅粒子表面形成緻密之氧化銻層之方面優異之被覆氧化鋅粒子。較佳為於對上述漿料同時添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液時，同時持續攪拌上述漿料。藉此，可於氧化鋅粒子表面形成均勻之氧化銻層。上述漿料之攪拌可利用使用攪拌機等通常之攪拌方法來進行。

【0047】 作為於上述銻鹽之水溶液中使用之銻鹽並無特別限定，可列舉：氯化銻、硝酸銻、溴化銻、硫酸銻、碳酸銻等銻鹽。

【0048】 銻鹽水溶液之濃度較佳為 5~60 重量%（以氧化銻換算）。藉由使用該範圍內者，而可進行較佳之被覆。

【0049】 作為上述鹼水溶液中之鹼性化合物並無特別限定，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨等。上述鹼水溶液之濃度並無特別限定，例如可設為 10~500 g/l。

【0050】 於本發明之製造方法中，較佳為一面保持 pH 值及溫度之條件，一面添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液。藉此，以固定之比率均勻地析出銻，從而可較佳地達成目的。

【0051】 作為上述 pH 值與溫度之條件，較佳為一面維持 pH 值為  $9\pm 3$  且溫度為 10°C 以上 90°C 以下之條件，一面添加銻鹽之水溶液與上述鹼水溶液。反應時間並無特別限定，例如可進行 10~360 分鐘。

【0052】 上述銻鹽之水溶液與上述鹼水溶液之添加較佳為將各水溶液同時添加至成為添加對象之上述漿料之液面之不同位置之方法。藉由同時添加而可使形狀及粒徑均勻之氧化銻粒子析出，並被覆於氧化鋅粒子表

面。作為此種添加方法，並無特別限定，例如可列舉利用泵連續地添加固定量之方法等。上述水溶液之添加量較佳為設為與成為目標之氧化銻被覆氧化鋅粒子之銻之量相應之量。

【0053】 較佳對進行上述反應後之漿料其後進行如下步驟：進行過濾，視需要進行水洗，將所獲得之粒子於 100°C 以上且未達 350°C 乾燥 1~24 小時。上述乾燥溫度更佳為 100~200°C 之範圍，進而較佳為 100~150°C 之範圍。

藉由進行此種處理，而可一面保持氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑或粒子形狀，一面進行水分之充分之去除，藉此可滿足該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積成為 5.0 m<sup>2</sup>/g 以上之必要條件，於此方面而言較佳。該處理可藉由使用箱形乾燥機、帶式乾燥機、隧道乾燥機、旋轉式乾燥機、氣流乾燥機、噴霧乾燥機等之通常之乾燥方法而進行。

【0054】 再者，為了獲得本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子，不進行 350°C 以上之溫度下之加熱。於進行上述步驟後於 350°C 以上之溫度下進行加熱之情形時，氧化銻粒子變為粗大化之狀態，故而無法獲得較佳之紫外線遮蔽性能。

【0055】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為紫外線遮蔽率高於成為母體之原料氧化鋅粒子者。即，較佳為藉由進行氧化銻被覆而使紫外線遮蔽率變高。具體而言，較佳為下述（（含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率（%））／（含有成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率（%））之比）成為 1.1 以上者。再者，於本說明書中，紫外線遮蔽率係對利用實施例中記載之方法製成之塗膜依據於以下

之條件下測定出之總光線透射率而算出之值。

**【0056】**（總光線透射率 1、總光線透射率 2）

於本說明書中，實施例中詳細敘述之總光線透射率 1（%）、總光線透射率 2（%）係利用分光光度計 V-570（日本分光公司製造）對製成之塗膜進行測定而得之值。再者，總光線透射率 1（%）之值為波長 300 nm 之總光線透射率之值，總光線透射率 2（%）之值為波長 360 nm 之總光線透射率之值。總光線透射率 1（%）之值越小，意指對 UV-B 之波長之紫外線之紫外線遮蔽效果越高，總光線透射率 2（%）之值越小，意指對 UV-A 之波長之紫外線之紫外線遮蔽效果越高。

**【0057】**（紫外線遮蔽率 1、紫外線遮蔽率 2）

於本說明書中，依據上述總光線透射率並藉由以下之式而算出紫外線遮蔽率。

$$\text{紫外線遮蔽率 1 (\%)} = 100\% - \text{總光線透射率 1 (\%)}$$

$$\text{紫外線遮蔽率 2 (\%)} = 100\% - \text{總光線透射率 2 (\%)}$$

即，紫外線遮蔽率 1（%）之值意指對波長 300 nm 之紫外線之遮蔽率，該值越大意指對 UV-B 波之紫外線遮蔽性越高。

又，紫外線遮蔽率 2（%）之值意指對波長 360 nm 之紫外線之遮蔽率，該值越大意指對 UV-A 波之紫外線遮蔽性越高。

關於總光線透射率 1（%）、總光線透射率 2（%）、紫外線遮蔽率 1（%）、紫外線遮蔽率 2（%），為了更容易理解各者之關係性，將說明圖隨附於圖 26。

**【0058】**（（含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1（%））／

(含有成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1 (%)) 之比)

本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為 UV-B 波之 ((含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1 (%)) / (含有成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1 (%)) 之比) 成為 1.1 以上。

**【0059】** ((含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) / (含有成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) 之比)

本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子較佳為 UV-A 波之 ((含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) / (含有成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) 之比) 成為 1.1 以上。

**【0060】** (表面處理)

本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子亦可為進而實施表面處理而得者。作為上述表面處理並無特別限定，可列舉：利用選自由矽氧化物、矽氧化物之水合物、鋁之氧化物及鋁之氫氧化物所組成之群中之至少 1 種化合物而形成皮膜之表面處理，利用撥水性有機化合物之表面處理，利用矽烷偶合劑、鈦偶合劑等偶合劑之表面處理等。亦可將該等 2 種以上之表面處理組合而進行。

**【0061】** 上述利用選自由矽氧化物、矽氧化物之水合物、鋁之氧化物及鋁之氫氧化物所組成之群中之至少 1 種化合物之皮膜之形成，可利用藉由水解或加熱分解等使 Si 源化合物及 / 或 Al 源化合物析出至粉體表面等方法進行。作為上述 Si 源化合物及 / 或 Al 源化合物，可使用四烷氧基

矽烷或其水解縮合物，矽酸鈉、矽酸鉀、鋁烷氧化物或其水解縮合物，鋁酸鈉等容易轉化為  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  之化合物等。

【0062】 作為上述水解並無特別限定，可列舉使用硫酸、鹽酸、乙酸、硝酸等酸之方法。使用該水分散體之氧化矽之處理方法中之中和方法可為如下方法中之任一者：於分散體中加入酸後添加 Si 源化合物及／或 Al 源化合物之方法、於分散體加入 Si 源化合物及／或 Al 源化合物後添加酸之方法、於分散體同時添加 Si 源化合物及／或 Al 源化合物與酸之方法。

【0063】 作為上述利用撥水性有機化合物之處理並無特別限定，例如可列舉：聚矽氧油、烷基矽烷、烷基鈦酸酯、烷基鋁酸鹽、聚烯烴、聚酯、金屬皂、胺基酸、胺基酸鹽等。其中，就化學穩定性而言，較佳為聚矽氧油。作為該聚矽氧油之具體例，可列舉利用二甲基聚矽氧烷（例如信越化學工業製造之 KF-96A-100cs、Wacker Asahikasei Silicone 製造之 DM10）、甲基氫聚矽氧烷（例如信越化學工業製造之 KF-99P、道康寧特雷製造之 SH1107C）、（二甲聚矽氧烷／甲聚矽氧烷）共聚物（例如信越化學工業製造之 KF-9901）、甲基苯基聚矽氧（例如信越化學工業製造之 KF-50-100cs）、胺基改質聚矽氧（例如信越化學工業製造之 KF-8015、道康寧特雷製造之 JP-8500 Conditioning Agent、Wacker Asahikasei Silicone 製造之 ADM6060）、三乙氧基矽基乙基聚二甲基矽烷氧基乙基二甲聚矽氧烷（例如信越化學工業製造之 KF-9908）、三乙氧基矽基乙基聚二甲基矽烷氧基乙基己基二甲聚矽氧烷（例如信越化學工業 KF-9909）之處理等。

【0064】 作為上述利用矽烷偶合劑之處理，可列舉：乙烯基三(2-甲

氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、己基三甲氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷。

作為上述利用鈦偶合劑之處理，可列舉：鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯、鈦酸丁酯二聚物、鈦酸四(2-乙基己基)酯、鈦酸四甲酯、乙醯丙酮酸鈦、四乙醯丙酮酸鈦、乙醯乙酸乙酯鈦、辛二醇鈦、乳酸鈦、三乙醇胺酸鈦、聚羥基鈦硬脂酸酯。

【0065】 於進行上述表面處理之情形時，表面處理較佳為以相對於處理後之粉體之總量成為 1~10 重量%之比率進行。藉由設為該範圍內

者，而提昇潤滑性，且提昇耐濕性，提昇於樹脂中之分散性，於此方面而言較佳。

【0066】 本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子亦可與其他成分混合，而摻合於化妝料、油墨、塗料、塑膠等。尤其是由於具有上述特性，故而可獲得穩定性及紫外線遮蔽效果優異之化妝料，於此方面而言較佳。

【0067】 作為上述化妝料並無特別限定，可藉由於此種複合粉體中視需要混合化妝品原料，而獲得防曬劑等防紫外線用化妝料、粉餅等底妝化妝料、口紅等重點著妝化妝料等。又，由於其為具有紫外線遮蔽能力之特徵者，故而於用於化妝品之情形時，具有優異之性能。

【0068】 上述化妝料可製成油性化妝料、水性化妝料、O/W 型化妝料、W/O 型化妝料之任意形態。

【0069】 上述化妝料亦可為將可用於化妝品領域之任意之水性成分、油性成分併用者。作為上述水性成分及油性成分並無特別限定，例如亦可為含有如下成分者：油劑、界面活性劑、保濕劑、高級醇、金屬離子封阻劑、天然及合成高分子、水溶性及油溶性高分子、紫外線遮蔽劑、各種萃取液、有機染料等著色劑、防腐劑、抗氧化劑、色素、增黏劑、pH調整劑、香料、冷感劑、止汗劑、殺菌劑、皮膚賦活劑、各種粉體等。

【0070】 上述油劑並無特別限定，例如可例示：天然動植物油脂（例如橄欖油、貂油、蓖麻油、棕櫚油、牛油、月見草油、椰子油、可可油、澳洲胡桃油等）；蠟（例如荷荷芭油、蜂蠟、羊毛脂、巴西棕櫚蠟、堪地里拉蠟等）；高級醇（例如月桂醇、硬脂醇、鯨蠟醇、油醇等）；高級脂肪酸（例如月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、山萘酸、羊毛脂脂肪酸

等)；高級脂肪族烴(例如液態石蠟、固態石蠟、角鯊烷、凡士林、地蠟、微晶蠟等)；合成酯油(例如硬脂酸丁酯、月桂酸己酯、己二酸二異丙酯、癸二酸二異丙酯、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、肉豆蔻酸異丙酯、棕櫚酸異丙酯、異辛酸鯨蠟酯、新戊二醇二癸酸酯)；聚矽氧衍生物(例如甲基聚矽氧、甲基苯基聚矽氧等聚矽氧油)等。進而亦可摻合油溶性維生素、防腐劑、美白劑等。

【0071】 作為上述界面活性劑，可列舉親油性非離子界面活性劑、親水性非離子界面活性劑等。作為上述親油性非離子界面活性劑並無特別限定，例如可列舉：山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐單異硬脂酸酯、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐倍半油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、二甘油山梨醇酐五(2-乙基己酸酯)、二甘油山梨醇酐四(2-乙基己酸酯)等山梨醇酐脂肪酸酯類；甘油單棉籽油脂肪酸酯、甘油單芥酸酯、甘油倍半油酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油  $\alpha, \alpha'$ -油酸焦麩胺酸酯、甘油蘋果酸單硬脂酸酯等甘油聚甘油脂肪酸酯類；丙二醇單硬脂酸酯等丙二醇脂肪酸酯類；氫化蓖麻油衍生物、甘油烷基醚等。

【0072】 作為親水性非離子界面活性劑並無特別限定，例如可列舉：POE 山梨醇酐單油酸酯、POE 山梨醇酐單硬脂酸酯、POE 山梨醇酐四油酸酯等 POE 山梨醇酐脂肪酸酯類；POE 山梨糖醇單月桂酸酯、POE 山梨糖醇單油酸酯、POE 山梨糖醇五油酸酯、POE 山梨糖醇單硬脂酸酯等 POE 山梨糖醇脂肪酸酯類；POE 甘油單硬脂酸酯、POE 甘油單異硬脂酸酯、POE 甘油三異硬脂酸酯等 POE 甘油脂肪酸酯類；POE 單油酸酯、POE 二硬脂酸酯、POE 單二油酸酯、乙二醇二硬脂酸酯等 POE 脂肪酸酯類；POE 月

桂醚、POE 油醚、POE 硬脂醚、POE 山萸醚、POE2-辛基十二烷基醚、POE 二氫膽固醇醚等 POE 烷基醚類；POE 辛基苯醚、POE 壬基苯醚、POE 二壬基苯醚等 POE 烷基苯醚類；普洛尼克（Pluronic）等嵌段聚醚（Pluaronic）類；POE-POP 鯨蠟醚、POE-POP2-癸基十四烷基醚、POE-POP 單丁醚、POE-POP 氫化羊毛脂、POE-POP 甘油醚等 POE-POP 烷基醚類；特窗（tetronic）等四 POE-四 POP 乙二胺縮合物類；POE 蓖麻油、POE 氫化蓖麻油、POE 氫化蓖麻油單異硬脂酸酯、POE 氫化蓖麻油三異硬脂酸酯、POE 氫化蓖麻油單焦麩胺酸單異硬脂酸二酯、POE 氫化蓖麻油馬來酸酯等 POE 蓖麻油氫化蓖麻油衍生物；POE 山梨糖醇蜂蠟等 POE 蜂蠟-羊毛脂衍生物；椰油脂肪酸二乙醇醯胺、月桂酸單乙醇醯胺、脂肪酸異丙醇醯胺等烷醇醯胺；POE 丙二醇脂肪酸酯、POE 烷基胺、POE 脂肪酸醯胺、蔗糖脂肪酸酯、POE 壬基苯基甲醛縮合物、烷基乙氧基二甲基氧化胺、磷酸三油酯等。

【0073】 作為其他界面活性劑，例如亦可於穩定性及皮膚刺激性無問題之範圍內摻合如下界面活性劑：脂肪酸皂、高級烷基硫酸酯鹽、POE 月桂基硫酸三乙醇胺、烷基醚硫酸酯鹽等陰離子界面活性劑；烷基三甲基銨鹽、烷基吡啶鎂鹽、烷基四級銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽、POE 烷基胺、烷基胺鹽、聚胺脂肪酸衍生物等陽離子界面活性劑；及咪唑啉系兩性界面活性劑、甜菜鹼系界面活性劑等兩性界面活性劑。

【0074】 作為上述保濕劑並無特別限定，例如可列舉：木糖醇、山梨糖醇、麥芽糖醇、硫酸軟骨素、玻尿酸、硫酸黏液素(mucoitinsulfuric acid)、栝樓仁酸（carolinic acid）、缺端膠原（atelocollagen）、膽固醇-12-羥

基硬脂酸酯、乳酸鈉、膽汁酸鹽、dl-吡咯啉酮羧酸鹽、短鏈可溶性膠原、雙甘油 (EO) PO 加成物、十六夜薔薇 (chestnut rose 萃取物、薔萃取物、黃香草木樨萃取物等。

【0075】 作為上述高級醇並無特別限定，例如可列舉：月桂醇、鯨蠟醇、硬脂醇、山萘醇、肉豆蔻醇、油醇、鯨蠟硬脂醇等直鏈醇；單硬脂基甘油醚 (鯊肝醇)、2-癸基十四醇、羊毛脂醇、膽固醇、植固醇、己基十二烷醇、異硬脂醇、辛基十二烷醇等支鏈醇等。

【0076】 作為金屬離子封阻劑並無特別限定，例如可列舉：1-羥基乙烷-1,1-二膦酸、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸四鈉鹽、檸檬酸鈉、聚磷酸鈉、偏磷酸鈉、葡萄糖酸、磷酸、檸檬酸、抗壞血酸、琥珀酸、依地酸等。

【0077】 作為上述天然水溶性高分子並無特別限定，例如可列舉：阿拉伯膠、黃蓍膠、聚半乳糖、瓜爾膠、刺槐豆膠、刺梧桐樹膠、鹿角菜膠、果膠、瓊脂、椴梲籽 (椴梲)、海藻膠(algae colloid) (褐藻萃取物)、澱粉 (稻米、玉米、馬鈴薯、小麥)、甘草酸等植物系高分子；三仙膠、葡聚糖、琥珀醯聚糖(succinoglucan)、聚三葡萄糖等微生物系高分子；膠原蛋白、酪蛋白、白蛋白、明膠等動物系高分子。

【0078】 作為半合成水溶性高分子並無特別限定，例如可列舉：羧甲基澱粉、甲基羥基丙基澱粉等澱粉系高分子；甲基纖維素、硝化纖維素、乙基纖維素、甲基羥基丙基纖維素、羥基乙基纖維素、纖維素硫酸鈉、羥基丙基纖維素、羧甲基纖維素鈉 (CMC)、結晶纖維素、纖維素粉末等纖維素系高分子；海藻酸鈉、丙二醇海藻酸酯等海藻酸系高分子等。

【0079】 作為合成水溶性高分子並無特別限定，例如可列舉：聚乙

烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙烯吡咯啉酮等乙烯系高分子；聚乙二醇 20,000、40,000、60,000 等聚氧乙烯系高分子；聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物等共聚合系高分子；聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯醯胺等丙烯酸系高分子；聚甘油、聚乙烯亞胺、陽離子聚合物、羧基乙烯基聚合物、烷基改質羧基乙烯基聚合物、(丙烯酸經基乙酯／丙烯酸醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物、(丙烯酸鈉／丙烯酸醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物、(丙烯酸醯基二甲基牛磺酸鈉／乙烯基吡咯啉酮)共聚物、(丙烯酸醯基二甲基牛磺酸鈉／甲基丙烯酸山嶺醇聚醚-25)交聯聚合物等。

【0080】 作為無機水溶性高分子並無特別限定，例如可列舉：膨潤土、矽酸鋁鎂 (VEEGUM)、合成鋰皂石、鋰膨潤石、矽酸酐等。

【0081】 作為紫外線遮蔽劑並無特別限定，例如可列舉：對胺基苯甲酸（以下簡稱為 PABA）、PABA 單甘油酯、N,N-二丙氧基 PABA 乙酯、N,N-二乙氧基 PABA 乙酯、N,N-二甲基 PABA 乙酯、N,N-二甲基 PABA 丁酯等苯甲酸系紫外線遮蔽劑；N-乙醯基鄰胺基苯甲酸高薄荷酯(homomenthyl N-acetyl anthranilate)等鄰胺基苯甲酸系紫外線遮蔽劑；柳酸戊酯、柳酸蓋酯 (menthyl salicylate)、柳酸高蓋酯(homomenthyl salicylate)、柳酸辛酯、柳酸苯酯、柳酸苜酯、對異丙醇苯基柳酸酯等柳酸系紫外線遮蔽劑；肉桂酸辛酯、4-異丙基肉桂酸乙酯、2,5-二異丙基肉桂酸甲酯、2,4-二異丙基肉桂酸乙酯、2,4-二異丙基肉桂酸甲酯、對甲氧基肉桂酸丙酯、對甲氧基肉桂酸異丙酯、對甲氧基肉桂酸異戊酯、對甲氧基肉桂酸 2-乙氧基乙酯、對甲氧基肉桂酸環己酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -苯基肉桂酸乙酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -苯基肉桂酸 2-乙基己酯、甘油單-2-乙基己醯基-二對甲氧基肉桂酸酯等肉桂

酸系紫外線遮蔽劑；2,4-二羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸鹽、4-苯基二苯甲酮、4'-苯基-二苯甲酮-2-羧酸 2-乙基己酯、2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮、4-羥基-3-羧基二苯甲酮等二苯甲酮系紫外線遮蔽劑；3-(4'-甲基亞苄基)-d,l-樟腦、3-亞苄基-d,l-樟腦、4-咪唑丙烯酸、4-咪唑丙烯酸乙酯、2-苯基-5-甲基苯并噁唑、2,2'-羥基-5-甲基苯基苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、二雙亞苄肼(dibenzalazine)、聯大茴香甲醯基甲烷、4-甲氧基-4'-第三丁基二苯甲醯基甲烷、5-(3,3-二甲基-2-亞降莖基(norbornylidene))-3-戊烷-2-酮等。

【0082】 作為其他藥劑成分並無特別限定，例如可列舉：維生素 A 油、視黃醇、棕櫚酸視黃醇、肌醇、鹽酸吡哆醇、菸鹼酸苄酯、菸鹼醯胺、DL- $\alpha$ -生育酚菸鹼酸酯、抗壞血酸磷酸鎂、2-O- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖-L-抗壞血酸、維生素 D<sub>2</sub>（麥角鈣化固醇）、dl- $\alpha$ -生育酚、乙酸 dl- $\alpha$ -生育酚、泛酸、生物素等維生素類；雌二醇、乙炔雌二醇等激素；精胺酸、天冬醯胺酸、胱胺酸、半胱胺酸、甲硫胺酸、絲胺酸、白胺酸、色胺酸等胺基酸；尿囊素、萹等抗炎劑；熊果苷等美白劑；單寧酸等收斂劑；L-薄荷腦、樟腦等清涼劑；或硫、鹽酸溶菌酶、鹽酸吡哆醇等。

【0083】 作為各種萃取液並無特別限定，例如可列舉：葎菜萃取物、黃柏萃取物、黃香草木樨萃取物、野芝麻(Lamium album var. barbatum) 萃取物、甘草萃取物、芍藥萃取物、皂草萃取物、絲瓜萃取物、奎寧萃取物、虎耳草萃取物、苦參萃取物、日本萍蓬草萃取物、茴香萃取物、報春

花萃取物、薔薇萃取物、地黃萃取物、檸檬萃取物、紫根萃取物、蘆薈萃取物、菖蒲根萃取物、桉樹萃取物、木賊萃取物、紅根草萃取物、麝香草萃取物、茶萃取物、海藻萃取物、黃瓜萃取物、丁香萃取物、覆盆子萃取物、柏蜂草(melissa)萃取物、胡蘿蔔萃取物、馬栗(horse chestnut)萃取物、桃萃取物、桃葉萃取物、桑樹萃取物、矢車菊(knapweed)萃取物、金縷梅萃取物、胎盤萃取物、胸腺萃取物、絲綢萃取液等。

【0084】 作為上述各種粉體，可列舉：鐵丹、氧化鐵黃、氧化鐵黑、雲母鈦、氧化鐵被覆雲母鈦、氧化鈦被覆玻璃薄片等光亮性著色顏料；雲母、滑石、高嶺土、絹雲母、二氧化鈦、二氧化矽等無機粉末或聚乙烯粉末、尼龍粉末、交聯聚苯乙烯、纖維素粉末、聚矽氧粉末等有機粉末等。較佳為將粉末成分之一部分或全部利用聚矽氧類、氟化合物、金屬皂、油劑、醯基麩胺酸鹽等物質並藉由公知之方法進行疏水化處理而使用，以提昇官能特性、及提昇化妝持久性。又，亦可混合不屬於本發明之其他複合粉體而使用。

【0085】 於將本發明之氧化鈾被覆氧化鋅粒子用作油墨中之添加成分之情形時，可列舉：氧化鈦、鐵丹、銻紅、鎘黃、鈷藍、鐵藍、群青、碳黑、石墨等有色顏料；及碳酸鈣、高嶺土、黏土、硫酸鋇、氫氧化鋁、滑石等體質顏料。進而，作為有機顏料，可與可溶性偶氮顏料、不溶性偶氮顏料、偶氮色澱顏料、縮合偶氮顏料、酞菁銅顏料、縮合多環顏料等顏料成分；蟲膠樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯-丙烯酸樹脂、苯乙烯-順丁烯二酸樹脂、苯乙烯-丙烯酸-順丁烯二酸樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂等黏合劑樹脂；水混和性有機溶劑等併用而使用。

【0086】 於將本發明之氧化銻被覆氧化鋅粒子用作塗料組成物中之添加成分之情形時，可與丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂等塗膜形成樹脂；著色顏料、體質顏料、光亮性顏料等各種顏料；硬化觸媒、表面調整劑、消泡劑、顏料分散劑、塑化劑、造膜助劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑等併用而使用。又，塗料中之樹脂可為具有硬化性者，亦可為不具有硬化性者。

[實施例]

【0087】 以下，基於實施例對本發明進行更詳細之說明。再者，本發明並不限定於以下實施例。

【0088】 (實施例 1)

將粒徑  $1.05 \mu\text{m}$  之六角板狀氧化鋅 (XZ-1000F, 堺化學工業公司製造)  $150 \text{ g}$  添加至水  $723.21 \text{ g}$  中並充分地進行攪拌，藉此獲得  $\text{ZnO}$  濃度  $200 \text{ g/l}$  之水性漿料。繼而，一面攪拌漿料一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之  $\text{NaOH}$  水溶液，藉此將漿料之  $\text{pH}$  值調整為 10。對上述漿料一面保持漿料之溫度  $45^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}$  值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為  $42 \text{ g/l}$  之硝酸銻水溶液  $357 \text{ ml}$  (相對於母體  $\text{ZnO}$ ，以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 10 重量份)、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之  $\text{NaOH}$  水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時，藉此獲得成為母體之粒徑  $1.05 \mu\text{m}$  之六角板狀氧化鋅粒子表面由氧化銻被覆之粒徑  $1.09 \mu\text{m}$  之氧化銻被覆氧化鋅粒子。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100 (日本電子公司製造) 觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 1。又，利用 X 射線繞射裝

置 Ultima III (理學公司製造) 分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 2。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

【0089】 (實施例 2)

將粒徑  $0.11 \mu\text{m}$  之六角柱狀氧化鋅 (XZ-100P, 堺化學工業公司製造) 150 g 添加至水 723.21 g 中並充分地進行攪拌, 藉此獲得 ZnO 濃度 200 g/l 之水性漿料。繼而, 一面攪拌漿料一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後, 一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液, 藉此將漿料之 pH 值調整為 10。對上述漿料一面保持漿料之溫度  $45^\circ\text{C}$ 、pH 值 10 之條件, 一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為 42 g/l 之硝酸銻水溶液 357 ml (相對於母體 ZnO, 以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 10 重量份)、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後, 熟成 30 分鐘後, 進行過濾、水洗, 於  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時, 藉此獲得成為母體之粒徑  $0.11 \mu\text{m}$  之六角柱狀氧化鋅粒子表面由氧化銻被覆之粒徑  $0.12 \mu\text{m}$  之氧化銻被覆氧化鋅粒子。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100 (日本電子公司製造) 觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 3。又, 利用 X 射線繞射裝置 Ultima III (理學公司製造) 分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 4。又, 將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

【0090】 (實施例 3)

將粒徑  $2.15 \mu\text{m}$  之氧化鋅 (LPZINC-2, 堺化學工業公司製造) 150 g 添加至水 723.21 g 中並充分地進行攪拌, 藉此獲得 ZnO 濃度 200 g/l 之水性漿料。繼而, 一面攪拌漿料一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後, 一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液, 藉此將漿料之 pH 值調整為 10。對上述漿料

一面保持漿料之溫度 45°C、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以 CeO<sub>2</sub> 換算濃度為 42 g/l 之硝酸銻水溶液 357 ml（相對於母體 ZnO，以 CeO<sub>2</sub> 換算相當於 10 重量份）、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於 120°C 乾燥 12 小時，藉此獲得成為母體之粒徑 2.15 μm 之氧化鋅粒子表面由氧化銻被覆之粒徑 2.26 μm 之氧化銻被覆氧化鋅粒子。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 5。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 6。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

**【0091】**（比較例 1）

將粒徑 1.05 μm 之六角板狀氧化鋅（XZ-1000F，堺化學工業公司製造）作為比較對象之紫外線遮蔽劑。將粒子之穿透式電子顯微鏡照片示於圖 7。又，將粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。再者，該粒子亦為實施例 1 及比較例 9 中所獲得之成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子。

**【0092】**（比較例 2）

將粒徑 0.11 μm 之六角柱狀氧化鋅（XZ-100P，堺化學工業公司製造）作為比較對象之紫外線遮蔽劑。將粒子之穿透式電子顯微鏡照片示於圖 8。又，將粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。再者，該粒子亦為實施例 2、比較例 3 及 6 中所獲得之成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子。

## 【0093】（比較例 3）

將粒徑  $0.11 \mu\text{m}$  之六角柱狀氧化鋅（XZ-100P，堺化學工業公司製造）30 g 添加至水 144.64 g 中並充分地進行攪拌，藉此獲得 ZnO 濃度  $200 \text{ g}/\text{l}$  之水性漿料。繼而，一面攪拌漿料一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液，藉此將漿料之 pH 值調整為 10。

對上述漿料一面保持漿料之溫度  $45^\circ\text{C}$ 、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為  $42 \text{ g}/\text{l}$  之硝酸銻水溶液 143 ml（相對於母體 ZnO，以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 20 重量份）、及用於中和該硝酸銻水溶液之 5 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時。繼而，將氧化銻被覆氧化鋅粒子於電爐中以  $1000^\circ\text{C}$  煅燒 2 小時，藉此獲得氧化鋅粒子與氧化銻粒子一體化而成之粒徑  $0.13 \mu\text{m}$  之含氧化銻之氧化鋅粒子。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 9。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 10。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。可知由於紫外線遮蔽性能因粒徑而異，故而若與粒徑大致相同之實施例 2 相比，所獲得之粒子之紫外線遮蔽率較低。

## 【0094】（比較例 4）

將水 750 g 一面攪拌一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液，藉此將水之 pH 值調整為 10。對上述水一面保持  $45^\circ\text{C}$ 、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為 42

g/l 之硝酸銻水溶液 357 ml、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於 120°C 乾燥 12 小時，藉此獲得粒徑 0.007  $\mu\text{m}$  之微細之氧化銻粒子。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 11。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 12。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

**【0095】**（比較例 5）

將比較例 2 之 0.11  $\mu\text{m}$  之六角柱狀氧化鋅（XZ-100P，堺化學工業公司製造）9.13 g、及由比較例 4 獲得之粒徑 0.007  $\mu\text{m}$  之氧化銻粒子 0.97 g 加以混合，製成混合粉體而作為比較對象之紫外線遮蔽劑。將粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

**【0096】**（比較例 6）

將粒徑 0.11  $\mu\text{m}$  之六角柱狀氧化鋅（XZ-100P，堺化學工業公司製造）150 g 添加至水 723.21 g 中並充分地進行攪拌，藉此獲得 ZnO 濃度 200 g/l 之水性漿料。繼而，一面攪拌漿料一面升溫至 45°C 後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液，藉此將漿料之 pH 值調整為 10。

對上述漿料一面保持漿料之溫度 45°C、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為 42 g/l 之硝酸銻水溶液 357 ml（相對於母體 ZnO，以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 10 重量份）、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於 120°C 乾燥 12 小時。繼而，將氧化銻被覆氧化鋅粒子於電爐中以

900°C 煅燒 2 小時，藉此獲得粒徑 0.14  $\mu\text{m}$  之氧化銻被覆氧化鋅粒子。所被覆之氧化銻藉由煅燒而粒子成長，緻密之表面處理層消失。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 13。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 14。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

【0097】（比較例 7）

將粒徑 2.15  $\mu\text{m}$  之氧化鋅（LPZINC-2，堺化學工業公司製造）作為比較對象之紫外線遮蔽劑。將粒子之穿透式電子顯微鏡照片示於圖 15。又，將粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。再者，該粒子亦為實施例 3 及比較例 8 中所獲得之成為被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子。

【0098】（比較例 8）

將粒徑 2.15  $\mu\text{m}$  之氧化鋅（LPZINC-2，堺化學工業公司製造）150 g 添加至水 723.21 g 中並充分地進行攪拌，藉此獲得 ZnO 濃度 200 g/l 之水性漿料。繼而，一面攪拌漿料一面升溫至 45°C 後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之 NaOH 水溶液，藉此將漿料之 pH 值調整為 10。

對上述漿料一面保持漿料之溫度 45°C、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為 42 g/l 之硝酸銻水溶液 357 ml（相對於母體 ZnO，以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 10 重量份）、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之 NaOH 水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於 120°C 乾燥 12 小時。繼而，將氧化銻被覆氧化鋅粒子於電爐中以 900°C 煅燒 2 小時，藉此獲得粒徑 2.34  $\mu\text{m}$  之氧化銻被覆氧化鋅粒子。所

被覆之氧化銻藉由煅燒而粒子成長，緻密之表面處理層消失。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 16。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 17。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。可知由於紫外線遮蔽性能因粒徑而異，故而若與粒徑大致相同之實施例 3 相比，所獲得之粒子之紫外線遮蔽率較低。

【0099】（比較例 9）

將粒徑  $1.05 \mu\text{m}$  之六角板狀氧化鋅（XZ-1000F，堺化學工業公司製造） $150 \text{ g}$  添加至水  $723.21 \text{ g}$  中並充分地進行攪拌，藉此獲得  $\text{ZnO}$  濃度  $200 \text{ g/l}$  之水性漿料。繼而，一面攪拌漿料一面升溫至  $45^\circ\text{C}$  後，一面維持該溫度一面添加 5 重量%之  $\text{NaOH}$  水溶液，藉此將漿料之 pH 值調整為 10。

對上述漿料一面保持漿料之溫度  $45^\circ\text{C}$ 、pH 值 10 之條件，一面歷時 180 分鐘同時添加以  $\text{CeO}_2$  換算濃度為  $42 \text{ g/l}$  之硝酸銻水溶液  $357 \text{ ml}$ （相對於母體  $\text{ZnO}$ ，以  $\text{CeO}_2$  換算相當於 10 重量份）、及用於中和該硝酸銻水溶液之 10 重量%之  $\text{NaOH}$  水溶液。中和結束後，熟成 30 分鐘後，進行過濾、水洗，於  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時。繼而，將氧化銻被覆氧化鋅粒子於電爐中以  $900^\circ\text{C}$  煅燒 2 小時，藉此獲得粒徑  $1.18 \mu\text{m}$  之氧化銻被覆氧化鋅粒子。所被覆之氧化銻藉由煅燒而粒子成長，緻密之表面處理層消失。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 18。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之

光譜示於圖 19。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。可知由於紫外線遮蔽性能因粒徑而異，故而若與粒徑大致相同之實施例 1 相比，所獲得之粒子之紫外線遮蔽率較低。

【0100】（比較例 10）

將硝酸鋅六水合物（關東化學公司製造，純度 96%）70.04 g 及硝酸銻（III）六水合物（和光純藥工業公司製造，和光特級，純度 98%）200 g 添加至異丁醇（2-甲基-1-丙醇，岸田化學公司製造，純度 99.5%以上）1200 ml 中，並攪拌 30 分鐘使其等混合，添加脲（和光純藥工業公司製造，特級試劑，純度 99%）262 g 與水 1600 ml 之水溶液並攪拌，將其於溫度約 90 °C 水解反應約 4 小時，繼而於溫度約 100 °C 水解反應 1 小時，從而獲得水解產物。將其過濾，以水 1000 ml 洗淨，於溫度 150 °C 乾燥後，以錘磨機及振磨機粉碎。繼而，以溫度 600 °C 煅燒 1 小時而獲得粒徑 0.03  $\mu\text{m}$  之氧化鋅與氧化銻之複合氧化物 95.2 g。利用穿透式電子顯微鏡 JEM-2100（日本電子公司製造）觀察所獲得之粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 20。又，利用 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所獲得之粒子。將所獲得之 X 射線繞射之光譜示於圖 21。又，將所獲得之粒子之物性及塗膜之物性示於表 1。

【0101】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
所獲得之粒子之組成	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO	ZnO	ZnO + CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	ZnO + CeO <sub>2</sub> (混合物)	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO + CeO <sub>2</sub>	ZnO + CeO <sub>2</sub>
粒子形狀	六角板狀	六角柱狀	不定形	六角板狀	六角柱狀	不定形	不定形		不定形	不定形	不定形	六角板狀	不定形
粒徑 (μm)	1.09	0.12	2.26	1.05	0.11	0.13	0.007		0.14	2.15	2.34	1.18	0.03
縱橫比	5.3	1.2	1.4	5.6	1.1	2.0	1.8		1.5	1.4	1.6	4.9	1.4
螢光 X 射線分析值 (%) (ZnO 換算)	90.8	90.5	89.6	100	100	82.4	未檢測出	90.9	90.5	100	89.0	90.8	7.5
螢光 X 射線分析值 (%) (CeO <sub>2</sub> 換算)	9.2	9.4	9.8	未檢測出	未檢測出	17.4	98.8	9.3	9.4	未檢測出	10.0	9.2	92.5
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	8.5	13.2	8.7	2.0	8.7	4.4	123.2		2.5	1.1	1.8	2.7	68.3
CeO <sub>2</sub> 被覆量 / 比表面積 (g/m <sup>2</sup> )	1.1	0.7	1.1			4.0			3.8		5.6	3.4	1.4
CeO <sub>2</sub> 之最大峰寬 (g/m <sup>2</sup> )	0.57	0.58	0.64			0.36	0.78		0.33		0.30	0.30	0.61
總光線透射率 1 (%)	59	26	65	71	36	45	17	59	44	82	82	70	19
總光線透射率 2 (%)	50	19	65	61	32	44	57	58	41	71	77	65	43
紫外線遮蔽率 1 (%)	41	74	35	29	64	55	83	41	56	18	18	30	81
紫外線遮蔽率 2 (%)	50	81	36	39	68	56	43	42	59	29	24	35	57
(含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1 (%)) / (含有成爲被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 1 (%)) 之比						0.9			0.9		1.0	1.0	
(含有被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) / (含有成爲被覆氧化鋅粒子之母體之原料氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率 2 (%)) 之比	1.4	1.2	2.0			0.9			0.9		1.0	1.0	
						0.8			0.9		0.8	0.9	



**【0102】**（評價方法）

（所獲得之粒子之組成）

圖 2、4、6、10、12、14、17、19、21 所示之 X 射線繞射之光譜、及表 1 中之所獲得之粒子之組成係表示藉由具有鋼管球之 X 射線繞射裝置 Ultima III（理學公司製造）分析所得之結果者。

**【0103】**（塗膜之製成）

將實施例或比較例之粒子 2 g、清漆 10 g（ACRYDIC A-801-P，迪愛生公司製造）、乙酸丁酯 5 g（特級試劑，和光純藥工業公司製造）、二甲苯 5 g（特級純正，純正化學公司製造）、玻璃珠 38 g（1.5 mm，Potters-Ballotini 公司製造）加入至容積 75 ml 之美乃滋瓶（Mayonnaise Bottle）中，充分攪拌後，固定於塗料調節器 5410 型（RED DEVIL 公司製造），振盪 90 分鐘而進行分散處理，藉此製成塗料。繼而，將製成之塗料滴加少量於載玻片（縱／橫／厚度 = 76mm／26mm／0.8～1.0mm，松浪硝子工業公司製造）上，利用棒式塗佈機（No.579 ROD No.6，安田精機製作所公司製造）製成塗膜。將製成之塗膜於 20℃ 乾燥 12 小時後用於測定。

**【0104】** 使用實施例 1 之氧化銻被覆氧化鋅粒子、比較例 1 之六角板狀氧化鋅粒子、比較例 5 之六角板狀氧化鋅粒子與氧化銻粒子之混合物，藉由上述摻合而分別製成塗膜，利用分光光度計 V-570（日本分光公司製造）對各個塗膜進行測定，將比較光之波長 300～400 nm 之紫外線波長區域中之總光線透射率曲線之結果示於圖 22。再者，由表 1 之螢光 X 射線分析值可知，實施例 1 之粒子及比較例 5 之粒子混合物所含有之 Zn 與 Ce 之量大致相等。

由圖 22 之結果可明確，本發明之被覆氧化鋅粒子成為對 UV-A 波之紫外線遮蔽率較成為母體之原料氧化鋅粒子優異者，且為具有較單純之混合物優異之對 UV-A 波之紫外線遮蔽性能者。

另一方面，含有藉由煅燒使所被覆之氧化鈾粒子粗大化而導致緻密之表面處理層消失的比較例 6 之氧化鈾被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率、及含有藉由煅燒使氧化鋅粒子與氧化鈾粒子一體化的比較例 3 之含氧化鈾之氧化鋅粒子之塗料之紫外線遮蔽率，明顯不及含有使母體相同之實施例 2 之氧化鈾被覆氧化鋅粒子之塗膜之紫外線遮蔽率，具有緻密之氧化鈾層之實施例 2 之氧化鈾被覆氧化鋅粒子明顯為紫外線遮蔽性能優異之粒子。

[產業上之可利用性]

【0105】 本發明之氧化鈾被覆氧化鋅粒子可摻合於化妝料、油墨、塗料等中。

#### 【符號說明】

無

I635871

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

## 【發明名稱】(中文/英文)

氧化銻被覆氧化鋅粒子、其製造方法、紫外線遮蔽劑及化妝料

## 【中文】

提供一種 400~320 nm 之 UV-A 波之區域中之紫外線遮蔽性能得到改善之氧化鋅粒子。

一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，係由成為母體之原料氧化鋅粒子、及被覆形成於母體粒子表面之氧化銻層構成，其特徵在於：關於氧化銻之比率，相對於氧化鋅 100 重量%，氧化銻量為 5~30 重量%，且該氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上，該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積為 5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  以上。

## 【英文】

無

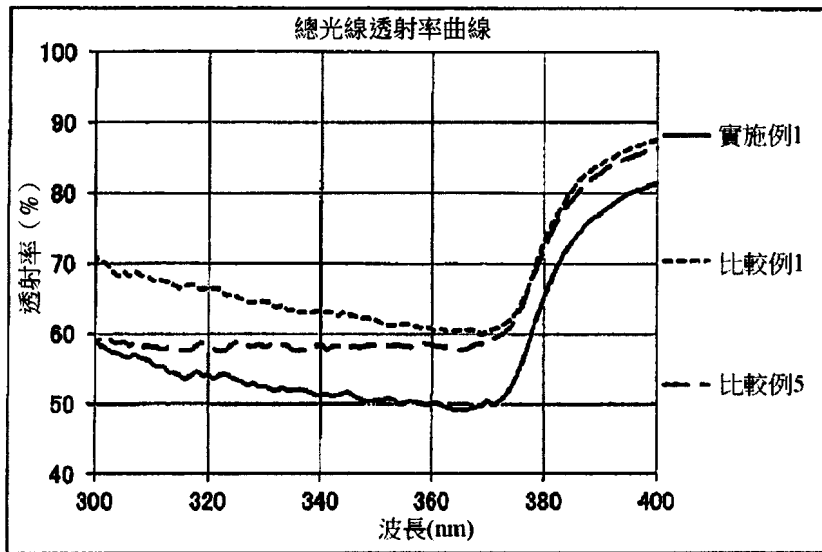
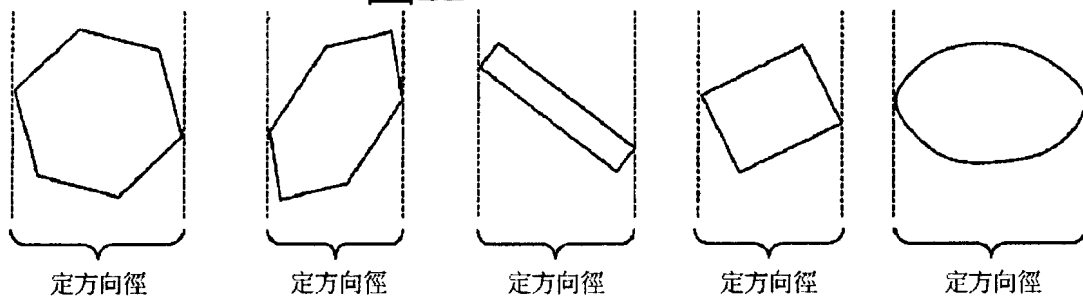
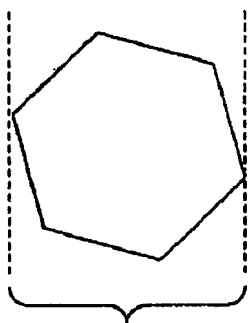


圖22

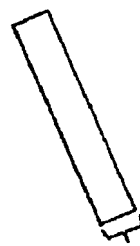


粒徑(μm) = 250個粒子之定方向徑之平均值

圖23



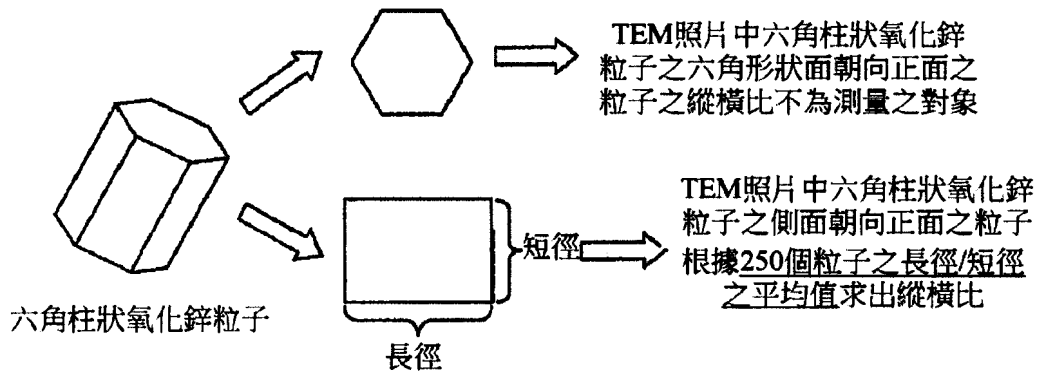
六角板狀氧化鋅粒子之六角形狀面之定方向徑：L



六角板狀氧化鋅粒子之厚度：T

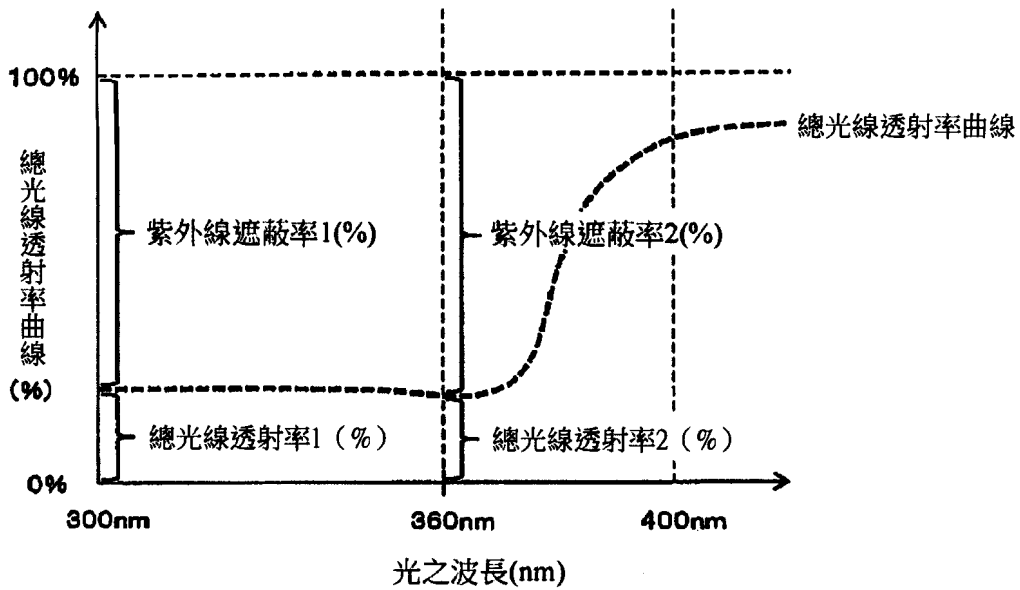
六角板狀氧化鋅粒子之縱橫比 = (250個粒子之六角形狀面之定方向徑之平均值：L) / (250個粒子之厚度之平均值：T)

圖24



六角柱狀氧化鋅粒子之縱橫比之測量方法  
 對TEM照片中六角柱狀氧化鋅粒子之側面朝向正面之粒子測量長徑與短徑，根據下式求出縱橫比。  
 縱橫比 = 250個粒子之長徑/短徑之平均值

圖25



$\text{紫外線遮蔽率1(\%)} = 100(\%) - \text{總光線透射率1(\%)}$   
 $\text{紫外線遮蔽率2(\%)} = 100(\%) - \text{總光線透射率2(\%)}$   
 紫外線遮蔽率1(\%)之值越大，意指對波長300 nm之UV-B波之紫外線遮蔽性越高。  
 紫外線遮蔽率2(\%)之值越大，意指對波長360 nm之UV-A波之紫外線遮蔽性越高。

圖26

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

## 申請專利範圍

1. 一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，係由成為母體之原料氧化鋅粒子、及被覆形成於母體粒子表面之氧化銻層構成，其特徵在於：關於氧化銻之比率，相對於氧化鋅 100 重量%，氧化銻量為 5~30 重量%，且該氧化銻被覆氧化鋅粒子之粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上，  
該氧化銻被覆氧化鋅粒子之比表面積為 5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  以上，  
出現於 X 射線繞射之繞射角  $2\theta = 28.6 \pm 0.3^\circ$  之範圍內之  $\text{CeO}_2$  之最大峰值之半高寬成為 0.4 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之氧化銻被覆氧化鋅粒子，其形狀為六角板狀或六角柱狀。
3. 一種氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法，包含下述步驟 (1)：對成為母體之原料氧化鋅粒子之水性漿料，於溫度  $10^\circ\text{C}$  以上至  $90^\circ\text{C}$  以下之範圍，一面保持 pH 值  $9 \pm 3$  一面添加銻鹽之水溶液與鹼水溶液，  
不包含於  $350^\circ\text{C}$  以上之溫度進行加熱處理之步驟。
4. 如申請專利範圍第 3 項之氧化銻被覆氧化鋅粒子之製造方法，其進而具有下述步驟 (2)：將上述步驟 (1) 中所獲得之粒子於  $100^\circ\text{C}$  以上且未達  $350^\circ\text{C}$  乾燥 1~24 小時。
5. 一種氧化銻被覆氧化鋅粒子，其係藉由申請專利範圍第 3 或 4 項之製造方法而獲得。
6. 一種紫外線遮蔽劑，含有申請專利範圍第 1、2 或 5 項之氧化銻被覆氧化鋅粒子。
7. 一種化妝料，含有申請專利範圍第 1、2 或 5 項之氧化銻被覆氧化鋅

粒子。