



(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 I446927 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：098114367

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl. : A61K8/29 (2006.01)

A61K8/36 (2006.01)

A61Q17/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/02 日本

2008-120069

(71)申請人：寶露化成工業股份有限公司 (日本) POLA CHEMICAL INDUSTRIES INC. (JP)
日本

(72)發明人：高橋榮治 TAKAHASHI, EIJI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

TW 443992

US 5698205A

US 2005/0239921A1

US 2006/0264520A1

審查人員：張子威

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

二氧化鈦微粒子複合體及含有該二氧化鈦微粒子複合體之組成物

TITANIA FINE GRAINS COMPLEX AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供透明性、穩定性及紫外線吸收能高，且再分散性優異之新穎二氧化鈦微粒子複合體，將本二氧化鈦微粒子複合體攪合在皮膚外用劑，藉此提供紫外線防護效果高的皮膚外用劑。在二氧化鈦微粒子之酸性水分散液添加選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上後，藉由鹼中和的方式，製造前述羧酸單體或聚合物等複合化於二氧化鈦微粒子的核芯表面之二氧化鈦微粒子複合體。該二氧化鈦微粒子複合體係核芯之二氧化鈦微粒子之結晶化度高、二氧化鈦微粒子和前述羧酸單體或聚合物等之分子間相互作用大，因此均一地分散在分散媒，透明性及穩定性高。進而藉由攪合該二氧化鈦微粒子複合體之方式，可製造紫外線防護效果高的皮膚外用劑。

This invention provides novel titania fine grains complex having high transparency, high stability, high UV-absorbability, and re-dispersion ability. The UV-protect ability for skin care agent can be enhanced by admixing the titania fine grains complex with the skin care agent. The titania fine grains complex are manufactured as follows: to an acid aqueous dispersion of titania fine grains, adding one, two or more selected from carboxylic acid and carboxylic acid derivatives of represented by formula (1) and polymers consisted of the said carboxylic acid and/or carboxylic acid derivatives as units, neutralizing with alkalis to produce the carboxylic acid monomer or polymers, and then compounding the carboxylic acid monomer or polymers on core surface of the titania fine grains. The titania fine grains complex have high crystals in core of the titania fine grains, the molecular interaction between the titania fine grains and the carboxylic acid monomer or polymers is great; therefore, the titania fine grains can uniformly disperse in media and have high transparency and stability. The skin care agent with high UV-protect ability can be manufactured by admixing the titania fine grains with the skin care agent.

發明專利說明書

公 告 本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98114367

※申請日：98.4.30

※IPC 分類：A61K 8/29 (2006.01)

A61K 8/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

A61Q 17/04 (2006.01)

二氧化鈦微粒子複合體及含有該二氧化鈦微粒子複合體之組成物

TITANIA FINE GRAINS COMPLEX AND COMPOSITION
CONTAINING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供透明性、穩定性及紫外線吸收能高，且再分散性優異之新穎二氧化鈦微粒子複合體，將本二氧化鈦微粒子複合體攪合在皮膚外用劑，藉此提供紫外線防護效果高的皮膚外用劑。在二氧化鈦微粒子之酸性水分散液添加選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上後，藉由鹼中和的方式，製造前述羧酸單體或聚合物等複合化於二氧化鈦微粒子的核芯表面之二氧化鈦微粒子複合體。該二氧化鈦微粒子複合體係核芯之二氧化鈦微粒子之結晶化度高、二氧化鈦微粒子和前述羧酸單體或聚合物等之分子間相互作用大，因此均一地分散在分散媒，透明性及穩定性高。進而藉由攪合該二氧化鈦微粒子複合體之方式，可製造紫外線防護效果高的皮膚外用劑。

三、英文發明摘要：

This invention provides novel titania fine grains complex having high transparency, high stability, high UV-absorbability, and re-dispersion ability. The UV-protect ability for skin care agent can be enhanced by admixing the titania fine grains complex with the skin care agent. The titania fine grains complex are manufactured as follows: to an acid aqueous dispersion of titania fine grains, adding one, two or more selected from carboxylic acid and carboxylic acid derivatives of represented by formula (1) and polymers consisted of the said carboxylic acid and/or carboxylic acid derivatives as units, neutralizing with alkalis to produce the carboxylic acid monomer or polymers, and then compounding the carboxylic acid monomer or polymers on core surface of the titania fine grains. The titania fine grains complex have high crystals in core of the titania fine grains, the molecular interaction between the titania fine grains and the carboxylic acid monomer or polymers is great; therefore, the titania fine grains can uniformly disperse in media and have high transparency and stability. The skin care agent with high UV-protect ability can be manufactured by admixing the titania fine grains with the skin care agent.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有用於作為紫外線防護劑的二氧化鈦微粒子複合體、其製造方法及含有該二氧化鈦微粒子複合體之組成物。

【先前技術】

波長區域 320~400nm 之長波長紫外線(UVA)、及 290~320nm 之中波長紫外線(UVB)係因未完全被臭氧層吸收、散射而到達地面，已知對皮膚造成各種不良影響。例如 UVB 誘發炎症、助長皮膚老化，且 UVA 助長黑色素產生，已知是成為暗斑、雀斑等之要因。

為了將該等對皮膚之不良影響防範於未然的化妝品開發已在進展中，各種檢討亦進行中。例如，藉由利用具有苯環等芳香族環之化合物，即所謂的 UV 吸收劑，進行防止皮膚暴露於過度的紫外線中之試驗(例如參照專利文獻 1、2)。

但是，該等文獻中所用的 UV 吸收劑大多為油劑，因此對水的溶解性低，作為化妝品有時在劑型方面會受限。將該等 UV 吸收劑用於化妝品時，不易獲得清爽的使用感。因此，將該等 UV 吸收劑使用到夏天常用的紫外線防護用化妝品之限度有限。

另一方面，已有報告提出利用氧化鋅、氧化鈦等無機微粒子，防止皮膚對紫外線過度暴露之試驗(例如參照專利文獻 3、4)。已知氧化鋅或氧化鈦等之 UV 防護效果高。特別是已知氧化鈦之 UVB 遮蔽性能高、氧化鋅之 UVA 遮蔽性

能高。

但是，氧化鈦或氧化鋅因其微粒子之表面活性容易妨礙在水溶液中均勻分散。因此，將氧化鈦或氧化鋅攪合在化妝基劑時，呈現不均勻分散。其結果有變成白濁溶液的化妝品塗布在臉上或身體時呈現過白、或 UV 防護效果降低之問題。又，氧化鈦或氧化鋅對增黏劑等化妝品中其他的攪合成分造成影響，亦有使其功能降低之問題等。

以使氧化鈦或氧化鋅均勻地分散在水溶液中為目的，提出有使氧化鈦或氧化鋅超微粒子化、或將介面活性劑添加於水溶液的方法。添加介面活性劑之例有在二氧化鈦微粒子之酸性水溶液攪合作為分散穩定化劑之水溶性高分子化合物（聚乙烯醇等），進一步攪合作為中和劑之鹼溶液，製作中性二氧化鈦溶膠之例（專利文獻 5）。但是，前述中性二氧化鈦溶膠在添加有化妝品添加劑時，不易保持穩定性。

又，已有報告提出以使氧化鈦或氧化鋅均勻地分散在溶液中為目的，在無機微粒子表面以聚矽氧系共聚物或特定的磷酸酯等進行處理之方法（例如參照專利文獻 6、7），但其效果體不足。

本發明人等係藉由使特定的低級脂肪酸或聚合物等和金屬鹽，溶解在水可溶性有機溶劑或水和水可溶性有機溶劑之混合液中，以中和前述金屬鹽或還原前述金屬鹽之金屬，而製作出金屬氧化物微粒子複合體（專利文獻 8）。該金屬氧化物微粒子複合體之中，氧化鋅微粒子複合體可實現在水溶液中均勻分散，而可使透明性和紫外吸收性兩者成立。但是，氧化鈦微粒子複合體的情形，由於對水溶液之

均勻分散差，因此無法充分滿足透明性和紫外線吸收性兩方。再者，由於複合化狀態不穩定，因此存在有一旦凝集後即無法再分散、黏度高之問題。

在這種狀況下，由於透明性優異、紫外線吸收效果優異、複合化狀態穩定的二氧化鈦微粒子複合體之泛用性高，因此其開發受到期待。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：特開 2001-207060 號公報

專利文獻 2：特開 2006-160651 號公報

專利文獻 3：特開 2004-203768 號公報

專利文獻 4：特開 2003-096437 號公報

專利文獻 5：特昭 63-123815 號公報

專利文獻 6：特開 2007-291094 號公報

專利文獻 7：特開 2005-232069 號公報

專利文獻 8：國際公開第 2007/057997 號小冊

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

本發明係於這種狀況下研發者，其課題在於提供均勻地分散在分散媒，且藉此確保高透明性、穩定性及紫外線吸收能之新穎二氧化鈦微粒子複合體。又，其課題也在於提供即使化妝品中亦添加有其他組成物時仍維持均勻分散狀態，作為化妝品組成物之實用性高之二氧化鈦微粒子複合體。

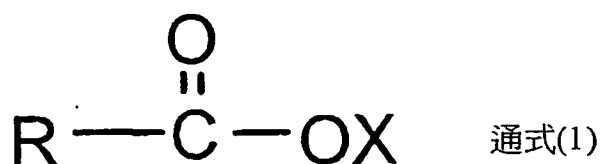
(解決課題之手段)

本案之發明人等爲了求取實用性高的新穎二氧化鈦微粒子複合體，經反覆精心研究的結果，發現將選自以下所示之通式(1)所表示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作爲構成單體之聚合物(以下稱爲「羧酸單體或聚合物等」)中之一種或二種以上複合化於二氧化鈦微粒子表面所得之二氧化鈦微粒子複合體，該二氧化鈦微粒子複合體之X射線粉體繞射分析中來自二氧化鈦之最大繞射強度的峰值之半值幅爲 2.0° 以下，且均勻地分散於分散媒。

然後，發現該二氧化鈦微粒子複合體係藉由在二氧化鈦微粒子之酸性水分散液，添加前述羧酸單體或聚合物等之後進行中和所獲得，以致完成本發明。

即，本發明係如下述。

(1)一種二氧化鈦微粒子複合體，係將二氧化鈦微粒子與選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作爲構成單體之聚合物中之一種或二種以上進行複合化所成之二氧化鈦微粒子複合體，X射線粉體繞射分析中來自二氧化鈦結晶之最大繞射強度之峰值的半值幅爲 2.0° 以下，



通式(1)

(式中，R表示氫原子、或氫原子可經羧基或羥基取代之碳

數 1~15 之烷基或碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

(2) 如 (1) 所述之二氧化鈦微粒子複合體，其中根據 KBr 錠劑法之紅外線吸收光譜中，來自羧基的吸收峰值係存在於 $1535 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍。

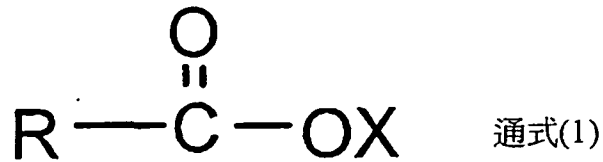
(3) 如 (1) 或 (2) 所述之二氧化鈦微粒子複合體，其中二氧化鈦微粒子複合體中的二氧化鈦微粒子之比例係於 60~99 重量 % 範圍。

(4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所述之二氧化鈦微粒子複合體，其中前述二氧化鈦微粒子經 1 種以上的金屬或矽之水合氧化物被覆。

(5) 如 (1) 至 (4) 中任一項所述之二氧化鈦微粒子複合體，其中通式 (1) 所示之羧酸衍生物係一種或二種以上選自由碳數 10 以下之單、二、或三羧酸之鹼金屬鹽、以及該羧酸之聚氧化烯烴附加物所成之群。

(6) 如 (1) 至 (5) 中任一項所述之二氧化鈦微粒子複合體，其中將通式 (1) 所示之羧酸及 / 或其衍生物作為構成單體之聚合物，係一種或二種以上選自聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之鹼金屬鹽、及聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之聚氧乙烯附加物所成之群。

(7) 一種二氧化鈦微粒子複合體，係於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液添加選自通式 (1) 所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及 / 或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上後，藉由添加鹼到達中性域所調製成的二氧化鈦微粒子，



通式(1)

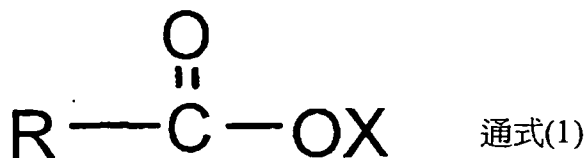
(式中，R 表示氫原子、或氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烷基或碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

(8)一種組成物，係含有如(1)至(7)中任一項所述之二氧化鈦微粒子複合體。

(9)如(8)所述之組成物，其係皮膚外用劑。

(10)如(9)所述之組成物，其係紫外線吸收用。

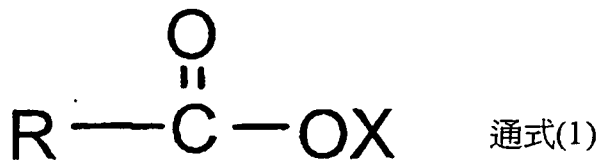
(11)一種二氧化鈦微粒子複合體之製造方法，包含：於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液添加選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上，以作為混合液之步驟；及在前述混合液添加鹼到達中性域作為中性液之步驟；



通式(1)

(式中，R 表示氫原子、或氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烷基或碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

(12)一種二氧化鈦微粒子複合體之中性分散液之製造方法，包含：於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液添加選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上，以作為混合液之步驟；在前述混合液添加鹼到達中性域作為中性液之步驟；過濾前述中性液，以水洗淨濾物而獲得濕濾餅之步驟；及使前述濕濾餅再分散於水之步驟；



通式(1)

(式中，R表示氫原子、或氫原子可經羧基或羥基取代之碳數1~15之烷基或碳數1~15之烯基，X表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數1~12之聚氧化烯烴基)。

(發明之效果)

本發明之二氧化鈦微粒子複合體係該二氧化鈦微粒子複合體間不易產生凝集，可均勻地分散於分散媒。因而，本發明之含有二氧化鈦微粒子複合體之組成物具有高透明性、穩定性及紫外線吸收能。

又，本發明之二氧化鈦微粒子複合體係一旦從分散媒濾出，仍可再度均勻地分散於分散媒。

又，本發明之二氧化鈦微粒子複合體之中性分散液之黏度，低於以往的二氧化鈦微粒子複合體之中性分散液，

因此對化妝品等加工較容易。再者，本發明之二氧化鈦微粒子複合體之中性分散液，可以高濃度攪合到化妝品。再者，製作化妝品時即使添加其他成分，仍可維持均勻之分散狀態。

如此地，本發明之二氧化鈦微粒子複合體之實用性、泛用性優異。

【實施方式】

本發明之二氧化鈦微粒子複合體係將二氧化鈦微粒子與選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或二種以上進行複合化所成之二氧化鈦微粒子複合體，X射線粉體繞射分析中來自二氧化鈦結晶之最大繞射強度之峰值的半值幅為 2.0° 以下。

針對本發明之二氧化鈦微粒子複合體進行粉體X射線繞射分析時，分析圖表中的來自二氧化鈦結晶之最大繞射強度之峰值的半值幅為 2.0° 以下。

本發明中，「半值幅」係以藉由以下條件進行粉體X射線繞射分析所求得之值而被定義。將二氧化鈦微粒子複合體之乾燥試料粉碎當作測量用粉末。利用X射線繞射裝置(PANalytical X'Pert PROMPD，Spectris公司製)，進行前述測量用粉末之X射線繞射(XRD)測量。將CuK α 線作為X射線源，管電壓45kV，管電流40mA之條件下，以掃描角度 $2\theta=5\sim70^{\circ}$ 測量。從獲得之繞射圖表求出最大繞射強度之峰值的半值幅。

此外，來自二氧化鈦結晶之最大繞射強度之峰值，係

於金紅石型結晶時顯示 $2\theta = 27.5^\circ$ ，於銳鈦礦型結晶時顯示 $2\theta = 25.5^\circ$ 。

X射線繞射分析圖表中的峰值強度表示粉體結晶面存在的比率。半值幅係山形之前述峰值的縱軸之值為山之最大值的一半時，2條橫軸之值的差(山之寬)。一般而言，最大繞射強度之峰值的半值幅表示其粉體的結晶化度。例如，對應於(101)面之峰值的半值幅小時，即峰值尖銳時，表示在(101)面的結晶化度高，因此可說是結晶性提高之穩定狀態。另一方面，對應於(101)面之峰值的半值幅大時，即峰值平穩時，在(101)面之結晶化不進展，顯示近於非晶狀態。本發明之二氧化鈦微粒子複合體之半值幅為 2.0° 以下時，二氧化鈦微粒子複合體的核芯亦即二氧化鈦微粒子的結晶性係呈提高狀態。

前述半值幅在上述範圍時，二氧化鈦微粒子複合體均勻地分散於分散媒，且可實現透明性和紫外線吸收性。又，如後述實施例1和比較例4之比較所示地，以高濃度含有這種二氧化鈦微粒子複合體之分散液，較以同濃度含有以往之二氧化鈦微粒子複合體之分散液，黏度顯著地低。推斷其係因二氧化鈦微粒子和前述羧酸單體或聚合物等分子間相互作用變大之故。

前述半值幅為 2.0° 以下之二氧化鈦微粒子複合體，可藉由後述方法製造。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體之核芯部分亦即二氧化鈦微粒子，係經結晶化之氧化鈦。作為結晶型，金紅石型或銳鈦礦型任一皆可，亦可加以混合。又，一部分不結

晶化者亦可。該等之中，以表面活性低、可期待紫外線吸收能之金紅石型結晶為較佳。

又，本發明之二氧化鈦微粒子複合體之核芯部分亦即二氧化鈦微粒子，係經進行以1種以上矽、鋁、鋯等水合氧化物被覆二氧化鈦微粒子表面之處理者亦可。藉由微粒子之表面被覆可抑制表面活性。但是，應注意粒徑因表面處理而變大時，會有紫外線吸收效率降低的情形。

通式(1)中，R表示氫原子、或氫原子可經羧基或羥基取代之碳數1~15之烷基或烯基。其中，烷基或烯基之氫原子係經羧基取代時，前述烷基或烯基之碳數係以假設未經這種取代時之數予以定義。X表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數1~12之聚氧化烯烴基。

前述R較佳為氫原子可經羧基或羥基取代之碳數1~8之烷基或烯基。前述R為非取代之烷基時，作為通式(1)所表示之羧酸，可舉出乙酸、丙酸及己酸。前述R為非取代之烯基時，作為通式(1)所表示之羧酸，可舉出丙烯酸及甲基丙烯酸。前述R為氫原子經羧基或羥基取代之烷基時，作為通式(1)所表示之羧酸，較佳可例示草酸、丙二酸、酒石酸、琥珀酸及檸檬酸。即，通式(1)所表示之羧酸為單羧酸、二羧酸或三羧酸等聚羧酸皆可，碳數10以下者較佳。

前述X為鹼金屬時，作為X可例示鉀、鈉及鋰。前述X為聚氧化烯烴基時，平均附加莫耳數為1~12較佳，2~8更佳。作為前述聚氧化烯烴基，較佳可例示聚氧乙烯基及聚氧丙烯基。

又，作為通式(1)所表示之羧酸衍生物，特佳為前述碳

數 10 以下之單羧酸或二羧酸或三羧酸等聚羧酸之鹼金屬鹽，或一部分羧基或烴基附加有聚氧化烯烴者。特別當羧酸為聚羧酸時，一部分形成鹽之形態較佳。作為這種前述鹼金屬鹽，可例示乙酸鈉、丙酸鉀、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸三乙胺、癸酸鈉、草酸鋰、丙二酸鉀、琥珀酸鈉、檸檬酸鉀、酒石酸鈉等。又，前述聚氧乙烯附加物有聚氧乙烯丙烯酸酯、聚氧乙烯甲基丙烯酸酯等。

作為以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物，可例示以甲基丙烯酸、丙烯酸或該等之聚氧乙烯附加物、金屬鹽或鹼金屬鹽作為構成單體，羧酸側鏈之烯基形成聚合基之聚合物。該等聚合物之聚合度為 1000 以下較佳。

作為聚合物，較佳為例示前述構成單體所聚合而成之均聚物，或前述構成單體、和乙酸乙烯、乙烯醇、苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯等不屬於通式(1)所表示之化合物之單體的共聚物。

作為聚合物之具體例，可舉出聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸三乙醇胺、聚甲基丙烯酸鈉、聚甲基丙烯酸三乙胺、或環氧乙烷之附加數 23 莫耳以下之聚氧乙烯丙烯基聚合物或聚氧乙烯甲基丙烯基聚合物。

二氧化鈦微粒子和以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物複合化所成的本發明之二氧化鈦微粒子複合體，可分散在中性水溶液。另一方面，二氧化鈦微粒子和以通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物複合化

所成之本發明之二氧化鈦微粒子複合體，可分散在疏水性溶劑。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體較佳為藉由KBr錠劑法測量的紅外線吸收光譜中，羧基之吸收峰值呈現 $1535\sim1545\text{ cm}^{-1}$ 。

本發明中，紅外線吸收光譜係定義為利用以下條件測量所得之光譜。將本發明之二氧化鈦微粒子複合體之中性水分散液以 105°C 乾燥後，粉碎作為測量用粉末。將測量用粉末作為KBr錠劑，利用傅立葉變換紅外分光光度計(FTIR-8300，島津製作所公司製)測量光譜。

前述吸收峰值在上述範圍時，二氧化鈦微粒子複合體係均勻地分散於分散媒，且可實現透明性和紫外線吸收性。又，如後述實施例1和比較例4之比較所示，以高濃度含有這種二氧化鈦微粒子複合體之分散液，相較於以相同濃度含有以往之二氧化鈦微粒子複合體之分散液，黏度顯著較低。

一般而言，前述羧酸單體或聚合物等的羧基之峰值係存在於較 $1535\sim1545\text{ cm}^{-1}$ 大之側，例如在聚丙烯酸鈉係存在於 $1558\sim1560\text{ cm}^{-1}$ 。但是，如後述實施例1所示，在本發明之二氧化鈦微粒子複合體中，由於二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等之分子間相互作用大，因此羧酸單體或聚合物等的一部分羧基被拘束在二氧化鈦微粒子表面，可想到羧基的峰值亦出現在 $1535\sim1545\text{ cm}^{-1}$ 。另一方面，如後述比較例4所示，在專利文獻8記載的以往之二氧化鈦微粒子複

合體中，由於羧基之峰值不出現在 $1535\sim1545\text{ cm}^{-1}$ ，因此可與本發明之二氧化鈦微粒子複合體區別。

前述吸收峰值出現在 $1535\sim1545\text{ cm}^{-1}$ 之二氧化鈦微粒子複合體，可藉由後述方法製造。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體中，二氧化鈦微粒子對羧酸單體或聚合物等之比例，係以重量比 60% 以上較佳。該重量比係較佳 60 至 99%，更佳 85 至 99%。但是，二氧化鈦微粒子複合體之粒徑變大時，會有不易均勻地分散於分散媒之傾向，因此有關較佳重量比無法一概而論。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體係因二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等之分子間相互作用大，即使複合化於二氧化鈦微粒子的羧酸單體或聚合物等之重量比例小，仍能充分達成複合化之效果，微粒子可均勻地分散於分散媒中。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體在作為紫外線吸收劑使用時，其粒徑較佳為 $0.002\sim5\text{ }\mu\text{ m}$ 。特別是 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下為佳。本發明之二氧化鈦微粒子複合體由於如前述地，羧酸單體或聚合物等之複合化量可以較少，因此二氧化鈦微粒子複合體之粒徑變小，藉由對分散媒之均勻分散而可增加二氧化鈦微粒子的表面積，適用於紫外線吸收劑。

二氧化鈦微粒子複合體之粒子形狀可利用掃描型電子顯微鏡觀察，亦可設置刻度尺測量最大徑。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體可藉由以下方法製造。將選自通式(1)所示之羧酸及羧酸衍生物、以及以前述羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物中之一種或

二種以上，緩緩地添加在二氧化鈦微粒子之酸性水分散液，並予攪拌而獲得混合液。然後，爲了使系統充分均勻，可將該混合液靜置約1分鐘~1小時使其熟成。接著，將氫氧化鈉等鹼，添加在前述混合液並予以攪拌直至中性域(pH5~7.5)，獲得中性液。中和後，爲了使其充分地複合化反應，亦可將該中性液靜置約1分鐘~1小時。

以上步驟全部可在室溫(15~30℃)中進行。

此外，藉由上述鹼添加，二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等之複合化反應開始。即，使二氧化鈦微粒子分散於水的陰離子(分散媒中之酸爲鹽酸時係氯離子、硝酸時係硝酸離子等)，藉由鹼中和而從二氧化鈦微粒子脫離，取代以羧酸單體或聚合物等和二氧化鈦微粒子藉由分子間相互作用而複合化。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體係藉由以上步驟形成，但於加工成皮膚外用劑時，可進一步將前述所得之中性液過濾且以水洗淨其濾物，成爲去除鹽之濕濾餅狀態。將前述濕濾餅再分散於分散媒而成之泥漿狀態，於作爲皮膚外用劑原料處理時較佳。此外，再分散時可進行超音波分散。又，再分散前亦可利用研磨機(球磨機、砂磨機)攪拌。

以下詳細記載前述製造方法。

二氧化鈦微粒子之酸性水分散液之二氧化鈦微粒子濃度，爲了形成均勻之分散液而以10重量%以下較佳，更佳爲5重量%以下，進一步以2.5重量%以下爲佳。

二氧化鈦微粒子之酸性水分散液的分散媒(解膠劑)

中，作為加在水中之酸，可利用鹽酸、硝酸，硫酸及磷酸等，鹽酸及硝酸特別適合。又，二氧化鈦微粒子之酸性水分散液的pH為1~2之範圍較佳。

作為中和時添加的鹼，可利用氫氧化鈉、氫氧化鉀等，氫氧化鈉特別適合。

羧酸單體或聚合物等可直接添加在二氧化鈦微粒子之酸性水分散液，但為了形成均勻之複合化，預先作為溶液置放著較佳。作為溶液時之濃度為0.01~1重量%較佳。作為溶劑以醇和水之混合溶劑較適合，醇可利用乙醇、異丙醇、甲醇或1,3-丁二醇。

二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等係以重量比5:1~14:1攪合的方式較佳。羧酸單體或聚合物等的比率較上述更多時，二氧化鈦微粒子複合體會黏在一起而不佳。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體之製造方法所用的二氧化鈦微粒子，可利用各種眾知之法獲得。試舉一例，有一將四氯化鈦或氧化硫酸鈦等水溶性鈦鹽以鹼中和後所得之含氫氧化鈦、烷氧基鈦金屬，予以加水分解後所得之含氫氧化鈦、或氧化硫酸鈦溶液，予以加熱加水分解後所得之氫氧化鈦，予以加熱熟成之製造方法。又，亦有取代加熱熟成而在氫氧化鈦加入轉移劑之氧化錫後，加入酸予以解膠之製造方法。

又，表面以1種以上矽、鋁、鋯等水合氧化物被覆著的二氧化鈦微粒子，可利用眾知之法獲得。例如，可在預先製作的微粒子二氧化鈦分散物以濕式、藉由矽酸鈉中和所產生的溶膠中，藉由混入、沈著的方式進行。又，亦可

在微粒子二氧化鈦分散物存在下，以酸處理鋁等金屬之可溶性鹽，而以氫氧化鋁等不溶性金屬氫氧化物的形態使其沈著、生成。

若期待二氧化鈦微粒子為透明性或使用於紫外線吸收功能或殺菌等目的時，以粒徑小為佳。此二氧化鈦微粒子之最大徑以大致 $0.1\sim0.001\mu\text{m}$ 為佳。

含有本發明之二氧化鈦微粒子複合體之組成物，係中性水分散液中的黏度低，流動性非常高。其係因本發明之二氧化鈦微粒子複合體均勻地分散在中性水分散液中，故二氧化鈦微粒子複合體間不易產生凝集。

因黏度小，作為化妝品可使加工容易且賦予化妝品清爽的使用感。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體係因核芯部分亦即二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等分子間相互作用大，因此羧酸單體或聚合物等彼此的相互作用相對地變小，中性水分散液中沒有凝集的情形而可均勻地分散。因此，可視域之透過率高且透明。又，二氧化鈦微粒子的表面積變大，紫外域遮蔽率變高。

藉由此性質，攪合有本發明之二氧化鈦微粒子複合體之化妝品可實現高透明性，具有塗布在臉或身體時不會過於白之效果。又，本發明之二氧化鈦微粒子複合體係因紫外光遮蔽率優異，適於紫外線吸收能優異之化妝品。

本發明之二氧化鈦微粒子複合體可作為皮膚外用劑而用於化妝品，較佳為例示例如防曬乳、防曬粉、防曬隔離霜等紫外線防護化妝品，隔離霜、粉底、修色乳霜、蜜粉

等化妝品，特別是夏日化妝品等。

作為劑型，可應用在二層分散乳液劑型、乳化劑型、粉體劑型或油劑型等任一劑型。由於本發明之二氧化鈦微粒子複合體亦可均勻地分散在水性媒體，因此含有水性載體之二層分散乳液劑型或乳化劑型特別適合。

使本發明之二氧化鈦微粒子複合體含於皮膚外用劑等組成物時，含量係以組成物全體之0.5~50重量%較佳，更佳為1.0~30重量%。

本發明之皮膚外用劑中，除相關成分以外，可含有通常皮膚外用劑所使用之任意成分。作為這種任意成分，例如可含有：夏威夷豆油、鳄梨油、玉米油、橄欖油、菜籽油、麻油、蓖麻油、紅花油、棉籽油、荷荷巴油、椰子油、棕櫚油、液狀含水羊毛脂、硬化椰子油、硬化油、木蠟、硬化蓖麻油、蜜蠟、小燭樹蠟、巴西棕櫚蠟、蟲蠟、含水羊毛脂、還原含水羊毛脂、硬質含水羊毛脂、荷荷巴蠟等油、蠟類；流動石蠟、三十碳烷、十八碳烷、天然地蠟、石蠟、精製地蠟、凡士林、微晶蠟等烴類；油酸、異硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、山萣酸、十一碳烯酸等高級脂肪酸類；油醇、鯨蠟醇、硬脂醇、異硬脂醇、山萣醇、辛基十二烷醇、肉豆蔻醇、硬脂酸十六醇等高級醇等；異辛酸十六烷基酯、肉豆蔻酸異丙酯、異硬脂酸己基癸酯、己二酸二異丙酯、癸二酸乙二酯、癸二酸二異丙酯、癸二酸二-2-乙基己基酯、乳酸十六烷基酯、蘋果酸二異硬脂酸酯、二-2-乙基己基乙二醇酯、二癸酸新戊基乙二醇酯、二-2-庚基十四烷酸甘油、三-2-乙基己酸甘油、

三-2-乙基己酸三羥甲基丙酯、三異硬脂酸三羥甲基丙酯、四-2-乙基己酸戊烷丁四醇酯等合成酯油類；二甲基聚矽氧烷、環二甲基聚矽氧烷等聚矽氧、胺基改性聚矽氧烷、聚醚改性聚矽氧烷、烷基改性聚矽氧烷、氟改性聚矽氧烷等聚矽氧油類；脂肪酸肥皂(月桂酸鈉、棕櫚酸鈉等)、月桂基硫酸鉀、烷基硫酸三乙醇胺基醚、聚氧乙烯月桂基磷酸鈉等陰離子介面活性劑類；氯化十八烷基三甲基銨、氯化苯甲烷銨、月桂基氧化銨等陽離子介面活性劑類；咪唑啉系兩性介面活性劑(2-椰油基-2-咪唑啉鎗羥化合物-羧基乙氧基2鈉鹽等)、甜菜鹼系界面活性劑(烷基甜菜鹼、醯胺基甜菜鹼、磺基甜菜鹼等)、醯基甲基牛磺酸等兩性界面活性劑類；山梨糖醇酐脂肪酸酯類(山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單月桂酸酯、倍半油酸山梨糖醇酐等)、甘油脂肪酸類(單硬脂酸甘油等)、丙二醇脂肪酸酯類(單硬脂酸丙二醇等)、硬化蓖麻油衍生物、甘油烷基醚、POE山梨糖醇酐脂肪酸酯類(POE山梨糖醇單油酸酯、單硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酐、單月桂酸聚氧乙烯山梨糖醇酐等)、POE雙脫水山梨糖醇脂肪酸酯類(POE-雙脫水山梨糖醇單月桂酸酯等)、POE甘油脂肪酸酯類(POE-甘油單異硬脂酸酯等)、POE脂肪酸酯類(聚乙二醇單油酸酯、POE二硬脂酸酯等)、POE烷基醚類(POE月桂基醚、POE油基醚、POE2-辛基十二烷基醚等)、POE烷基苯基醚類(POE辛基苯基醚、POE壬基苯基醚等)、Pluronic型類、POE/POP烷基醚類(POE/POP2-癸基十四基醚等)、Tetronic類、POE蓖麻油、硬化蓖麻油衍生物(POE蓖麻油、POE硬化蓖麻油等)、蔗糖脂肪酸酯、烷基糖苷等

非離子界面活性劑類；聚乙二醇、甘油、1,3-丁二醇、赤蘚糖醇、山梨糖醇、木糖醇、麥芽糖醇、葡萄糖醇、丙二醇、二丙二醇、二甘油、異丙二醇、1,2-戊二醇、2,4-己二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、聚丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇等多價醇類；吡咯烷酮羧酸鈉、乳酸、乳酸鈉等保濕成分類；磷酸、檸檬酸等pH調整劑；表面亦可被處理之雲母、滑石、高嶺土、合成雲母、硫酸鋇等粉體類；表面亦可被處理之紅色氧化鐵、黃氧化鐵、黑氧化鐵、氧化鈷、群青、普魯士藍、氧化鈦、氧化鋅之無機顏料類；表面亦可被處理之雲母鈦、魚鱗箔、氧化氯化鉍等珍珠劑類；亦可被色澱化之紅色202號、紅色228號、紅色226號、黃色4號、黃色404號、黃色5號、紅色505號、紅色230號、紅色223號、橙色201號、紅色213號、黃色204號、黃色203號、藍色1號、綠色201號、紫色201號、紅色204號等有機色素類；聚乙烯粉末、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龍粉末、有機聚矽氧烷彈性體等有機粉體類；2-(2'-烴基-5'-t-辛基苯基)苯并三唑、4-甲氧基-4'-t-丁基二苯甲醯基甲烷等紫外線吸收劑類；乙醇、異丙醇等低級醇類；維生素A或其衍生物、維生素B6鹽酸鹽、維生素B6三棕櫚酸酯、維生素B6二辛酸酯、維生素B2或其衍生物、維生素B12、維生素B15或其衍生物等維生素B類； α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、維生素E乙酸酯等維生素E類、維生素D類、維生素H、泛酸、雙泛醯硫乙胺、吡咯喹啉醌等維生素類等；苧醇、三乙酸甘油酯、巴豆醯甲苯胺、碳酸普羅蘭(PUOREN)等碳酸二酯、水楊酸乙二醇等溶劑等為較佳之例示。又，作為其他之紫外線吸收劑，

亦可含有對氨基苯甲酸系紫外線吸收劑、鄰氨基苯甲酸系紫外線吸收劑、水楊酸系紫外線吸收劑、肉桂酸系紫外線吸收劑、二苯甲酮系紫外線吸收劑、糖系紫外線吸收劑。

【實施例】

以下揭示實施例，進一步詳細地說明本發明，但本發明並非受限定於該等實施例者。

< 二氧化鈦微粒子複合體之製作 >

(實施例1)

(a) 二氧化鈦微粒子之酸性水分散液

眾知之法，亦即以鹼處理氧化硫酸鈦經加水分解所得之含氫氧化鈦，藉由在鹽酸中加熱熟成，製作出二氧化鈦微粒子之酸性水分散液。所獲得之酸性水分散液中的二氧化鈦微粒子具有金紅石型結晶構造，平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 。以 TiO_2 換算該酸性水分散液，以純水將濃度調整為 100g/L ，量取該二氧化鈦微粒子之酸性水分散液 1L 。

(b) 聚丙烯酸複合化處理

將前述(a)步驟所獲得之二氧化鈦微粒子之酸性水分散液以純水稀釋再以 TiO_2 換算，作為 20g/L 之二氧化鈦微粒子水分散液 5L (A液)。將 20g 聚丙烯酸(分子量： 5000 ，聚合度：約 50)(和光純藥工業公司製)溶解在純水 8L (B液)。於室溫下，一面攪拌B液一面緩緩地加入A液後，使其熟成 1 小時。進一步，以 2N 氫氧化鈉水溶液將 pH 調整至 5 ，使其熟成 1 小時，進行過濾、以純水洗淨而獲得濕濾餅。將該濕濾餅置於純水中再漿料化後，進行超音波分散，獲得本發明之

二氧化鈦微粒子複合體之中性水分散液(固體成分濃度25%，pH7.5)(試料A)。

二氧化鈦微粒子複合體試料A中之二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之各組成，係以聚丙烯酸0.07重量份對 TiO_2 1重量份，相對於二氧化鈦微粒子複合體之二氧化鈦微粒子之比例為重量比93.5%。

此外，將上述方法所製造之二氧化鈦微粒子複合體的再分散水溶液煮沸，然後經過濾後，濾液中大致未發現羧酸單體或聚合物等。又，由於分散液中之二氧化鈦微粒子複合體係均勻地分散著，因此相較於複合前之二氧化鈦微粒子，可說是二氧化鈦微粒子複合體增加了親水性，因此推定羧酸單體或聚合物等係於二氧化鈦微粒子表面藉由強固之相互作用而複合化者。

(實施例2)

除了取代聚丙烯酸，使用20g聚丙烯酸鈉(分子量：5000，聚合度：約50)(和光純藥工業公司製)以外，進行與實施例1同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之二氧化鈦微粒子複合體之中性水分散液(試料B)。

試料B中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比96.0%。

(實施例3)

除了取代聚丙烯酸，使用20g聚甲基丙烯酸(分子量：100000，聚合度：約1000)(和光純藥工業公司製)以外，進行與實施例1同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複

合體之二氧化鈦微粒子複合體之中性水分散液(試料C)。

試料C中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比92.0%。

(實施例4)

除了取代聚丙烯酸，使用20g聚(丙烯酸/馬來酸)(分子量：5000，聚合度：約50)(日本觸媒公司製)以外，進行與實施例1同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之二氧化鈦微粒子複合體之中性水分散液(試料D)。

試料D中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比93.0%。

(實施例5)

(c) 對二氧化鈦微粒子之二氧化矽被覆處理

利用眾知之法對二氧化鈦微粒子進行二氧化矽被覆處理。即，將實施例1之(a)步驟所獲得之二氧化鈦微粒子之酸性水分散液以純水稀釋，調整成20g/L，量取5L(以 TiO_2 換算為100g)。昇溫至70℃，接著將 SiO_2 換算濃度400g/L之矽酸鈉水溶液170mL(相對於二氧化鈦微粒子 SiO_2 為12%)和20%硫酸同時添加，然後熟成30分鐘。接著，以10%氫氧化鈉水溶液將pH調整成9.0以上後，以1%硫酸水溶液將pH調整成3，進行濾過、以純水洗淨而獲得濕濾餅。使該濕濾餅在純水中再漿料化後，進行超音波分散，獲得被覆著二氧化矽之二氧化鈦微粒子A。在該試料A中，在二氧化鈦微粒子表面被覆著二氧化矽，其含量為相對於 TiO_2 1重量份，以 SiO_2 換算為0.05重量份。

(d) 聚丙烯酸複合化處理

除了取代二氧化鈦微粒子之酸性水分散液，使用在前述(c)製作的被覆著二氧化矽之二氧化鈦微粒子A以外，進行與實施例1同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之以二氧化矽被覆之二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液(試料E)。

試料E中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比93.0%。

(實施例6)

除了取代聚丙烯酸，使用20g聚甲基丙烯酸(分子量：100000，聚合度：約1000)(和光純藥工業公司製)以外，進行與實施例5同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之以二氧化矽被覆之二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液(試料F)。

試料F中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比91.5%。

(實施例7)

(e) 對二氧化鈦微粒子之二氧化矽被覆處理、氧化鋁被覆處理

將實施例1之(a)步驟所獲得之二氧化鈦微粒子之酸性水分散液1L(以 TiO_2 換算為100g)，利用氫氧化鈉將pH調整成9.0以上，於其中添加30mL(相對於二氧化鈦微粒子， SiO_2 為12%)之400g/L矽酸鈉水溶液，昇溫至90℃後，使用硫酸加入200份，將pH中和至7。

在上述水性懸濁液添加了80g(相對於二氧化鈦微粒子， Al_2O_3 為8%)之聚氯化鋁。添加後，使用氫氧化鈉將pH中和至5.0，且熟成60分鐘，獲得被覆著二氧化矽-氧化鋁之二氧化鈦微粒子B。在該被覆著二氧化矽-氧化鋁之二氧化鈦微粒子B，在二氧化鈦微粒子表面被覆著二氧化矽，其組成爲相對於 TiO_2 1重量份，以 SiO_2 換算爲0.12重量份。進一步在其上層被覆著氧化鋁，其含量爲相對於 TiO_2 1重量份，以 Al_2O_3 換算爲0.08重量份。

(f) 聚丙烯酸複合化處理

除了取代二氧化鈦微粒子之酸性水分散液，使用在前述(e)製作的被覆著二氧化矽-氧化鋁之二氧化鈦微粒子B以外，進行與實施例1同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之被覆著二氧化矽-氧化鋁之二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液(試料G)。

試料G中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例爲重量比91.0%。

(實施例8)

除了取代聚丙烯酸，使用20g聚(丙烯酸/馬來酸)(分子量：5000，聚合度：約50)(日本觸媒公司製)以外，進行與實施例7同樣的處理，獲得本發明之二氧化鈦微粒子複合體之被覆著二氧化矽-氧化鋁之二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液(試料H)。

試料H中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例爲重量比92.0%。

(比較例 1)

除了省略實施例 1 中的聚丙烯酸添加以外，進行與實施例 1 同樣的處理，但在中性區域產生凝集，無法獲得穩定的分散液。

(比較例 2)

除了取代聚丙烯酸，使用 20g 褐藻酸鈉 (和光純藥工業公司製) 以外，進行與實施例 1 同樣的處理，獲得二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液 (試料 I)。

試料 I 中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比 85.0%。

(比較例 3)

除了取代聚丙烯酸，使用 20g 聚乙烯醇 (分子量：500，聚合度：約 5) (和光純藥工業公司製) 以外，進行與實施例 1 同樣的處理，獲得二氧化鈦微粒子複合體的中性水分散液 (試料 J)。

試料 J 中，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比 80.0%。

(比較例 4)

將 200g 四氯化鈦溶液 (稀鹽酸溶液，Ti 份為 16~17%) 及 4g 聚丙烯酸，溶解在 300g 異丙醇作為 A 液。於室溫下，一面攪拌 A 液一面將 6N 氫氧化鈉緩緩地加入至溶液之 pH 達到 6。進一步於該溫度使其熟成 1 小時。然後，將溫度保持在 50℃ 進行過濾，且使用另外準備的 50℃ 的水，重複進行 3 次傾析及過濾而獲得濕濾餅。使該濕濾餅在純水中再漿料化後，進行超音波分散，獲得二氧化鈦微粒子複合體的中性

水分散液(固體成分濃度10%，pH7.5)(試料K)。

二氧化鈦微粒子複合體試料K中的二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之各組成，係以聚丙烯酸0.12重量份對二氧化鈦1重量份，二氧化鈦微粒子對二氧化鈦微粒子複合體之比例為重量比89.3%。

本比較例4係鈦之氧化和聚丙烯酸之複合化同時地進行，相當於專利文獻8記載的二氧化鈦微粒子複合體。

< 粉體 X 射線繞射分析 >

將試料A~K各自之中性水分散液以105℃乾燥後，粉碎後作為測量用粉末。使用X射線繞射裝置(PANalytical X'Pert PROMPD，Spectris公司製)進行前述測量用粉末之X射線繞射(XRD)測量。將CuK α 線作為X射線源，在管電壓45kV、管電流40mA之條件下，以掃描角度 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ 測量。根據所獲得之繞射圖表求出最大繞射強度之峰值的半值幅。

所獲得之結果顯示於表1。試料A~J之該半值幅為 2.0° 以下，但試料K之該半值幅為大於 2.0° 之值。

表 1

		半值幅(°)	備 註
試料A	實施例1	1.422	金紅石型
試料B	實施例2	1.410	金紅石型
試料C	實施例3	1.428	金紅石型
試料D	實施例4	1.435	金紅石型
試料E	實施例5	1.452	金紅石型
試料F	實施例6	0.380	金紅石型
試料G	實施例7	0.420	金紅石型
試料H	實施例8	0.395	金紅石型
試料 I	比較例2	1.528	金紅石型
試料J	比較例3	1.640	金紅石型
試料K	比較例4	2.280	銳鈦礦型

< TG/DTA >

藉由以下所示之方法進行示差熱熱重量同時測量 (Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis, TG/DTA)。

將試料 A~K各自之中性水分散液以 105℃ 乾燥後，粉碎作為測量用粉末。使用示差熱熱重量同時測量裝置 (TG/DTA300, SII NanoTechnology公司製)分析測量用粉末。使用白金製試料胞，在空氣環境下，以昇溫速度 10℃ /min 從室溫至 1000℃ 進行測量。

將測量圖表中出現發熱峰值之溫度顯示在表 2。相較於二氧化鈦微粒子和聚合物之混合物中的發熱峰值，在本發明之二氧化鈦微粒子複合體 (試料 A~H)，發熱峰值係出現在低溫側。具體而言，在二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之混合物，出現在 400℃ 的發熱峰值，在複合化之試料 A係出現在 240℃ 及 300℃，而得知發熱峰值大幅地移轉至低溫側之情

形。又，在以二氧化矽及氧化鋁處理過表面之二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之複合體(試料 E、G)，發熱峰值係出現在 188°C ，而得知果然也移轉至低溫側之情形。另一方面，在試料 I 及 J，於與二氧化鈦微粒子和聚合物之混合物相同的溫度出現發熱峰值。又，在試料 K，發熱峰值出現在 300°C ，但未出現在 240°C 。

在 TG/DTA 出現的發熱峰值係顯示來自羧酸單體或聚合物等之燃燒或熱分解造成的重量減少，但其移轉至低溫側，因此得知相較於羧酸單體或聚合物等未複合化的情形，更於低溫促進熱分解反應。推測二氧化鈦有助於該熱分解，因此推測本發明之二氧化鈦微粒子複合體中，二氧化鈦微粒子和羧酸單體或聚合物等之分子間相互作用大。

表 2

		發熱峰值($^{\circ}\text{C}$)
試料 A	實施例 1	240,300
試料 B	實施例 2	240,300
試料 C	實施例 3	290
試料 D	實施例 4	274.5
試料 E	實施例 5	188
試料 F	實施例 6	290
試料 G	實施例 7	188
試料 H	實施例 8	274.5
試料 I	比較例 2	245.6
試料 J	比較例 3	305,418
試料 K	比較例 4	300
二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之混合物		400
二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸鈉之混合物		400
二氧化鈦微粒子和聚甲基丙烯酸之混合物		404
二氧化鈦微粒子和聚混合物(丙烯酸、馬來酸)之		420
二氧化鈦微粒子和褐藻酸鈉之混合物		245.6
二氧化鈦微粒子和聚乙烯醇之混合物		305,418

< FT-IR光譜測量 >

藉由以下所示之方法，針對試料 A~K 測量紅外線吸收 (FT-IR) 光譜。

將試料 A~K 各自之中性水分散液以 105℃ 乾燥後，粉碎作為測量用粉末。將測量用粉末當作 KBr 錠劑，使用傅立葉變換紅外分光光度計 (FTIR-8300，島津製作所公司製) 測量光譜。

將所獲得之光譜中，來自羰基之峰值出現的波數顯示在表 3。在本發明之二氧化鈦微粒子複合體 (試料 A~H)，與聚丙烯酸鈉單獨時出現的波數相同之波數的峰值強度顯現較小，此外在低波數側 ($1535\sim1545\text{cm}^{-1}$) 也出現峰值。具體而言，相對於以聚丙烯酸單獨測量時的羰基之峰值為 1716.7cm^{-1} ，在二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸之複合體 (試料 A)，與聚丙烯酸藉由中和而變成鹽之聚丙烯酸鈉單獨時相同的 1558cm^{-1} 之峰值強度顯現較小，並且也在 1543cm^{-1} 出現峰值。在二氧化鈦微粒子和聚丙烯酸鈉之複合體 (試料 B)，除了聚丙烯酸鈉單獨時的峰值 ($1558\sim1560\text{cm}^{-1}$) 之外，也在 1543cm^{-1} 出現峰值。

另一方面，在試料 I，於與褐藻酸鈉單獨時相同的位置出現峰值，而新的峰值未出現。即，在試料 I，褐藻酸鈉對二氧化鈦微粒子之透過羰基的化學性複合化未產生，推測經由其他一些機制褐藻酸鈉係附著在二氧化鈦微粒子。

又，在試料 K，僅於與聚丙烯酸藉由中和而變成鹽之聚丙烯酸鈉單獨時相同的位置出現峰值，而新的峰值未出現。

表 3

		發熱峰值(°C)
試料 A	實施例 1	1558,1543
試料 B	實施例 2	1558,1543
試料 C	實施例 3	1558,1539
試料 D	實施例 4	1560,1541
試料 E	實施例 5	1558,1541
試料 F	實施例 6	1558,1539
試料 G	實施例 7	1558,1541
試料 H	實施例 8	1560,1541
試料 I	比較例 2	1740
試料 J	比較例 3	無炭基
試料 K	比較例 4	1558
聚丙烯酸		1716.7
聚丙烯酸鈉		1558-1560
聚甲基丙烯酸		1716
聚(丙烯酸、馬來酸)		1710
褐藻酸鈉		1740
聚乙烯醇		無炭基

< 分散水溶液之黏度測量 >

藉由以下所示之方法，測量二氧化鈦微粒子複合體之分散水溶液黏度。

調製試料 A~J 各自之中性水分散液(作為固體成分為 25 重量 %)，使用單一圓筒型旋轉黏度計(BISUMETRON VA-A1，芝浦系統公司製)。使用 3 號滾筒，以旋轉速度 60 次/分鐘、室溫(25°C)測量黏度。在 K 中，無法調製固體成分 25 重量 % 之水分散液。

將所獲得之結果顯示在表 4。本發明之二氧化鈦微粒子之分散水溶液(試料 A~H)係呈鬆散之液狀。相較於一般的乳霜粉底之黏度為約 20000cpz，試料 A~H 之黏度顯著較低。資

料 I 及 J 之黏度較資料 A~H 高 1~2 級。此外，試料 K 為 13.5 重量 % 以上之濃度時，缺乏流動性以致滾筒幾乎無法旋轉，無法測量黏度。

因此，得知本發明之二氧化鈦微粒子複合體係均勻地分散在中性水分散液中，不易產生二氧化鈦微粒子複合體間之凝集。

表 4

		黏度(cpz)
試料 A	實施例 1	34
試料 B	實施例 2	35
試料 C	實施例 3	200
試料 D	實施例 4	38
試料 E	實施例 5	40
試料 F	實施例 6	210
試料 G	實施例 7	45
試料 H	實施例 8	43
試料 I	比較例 2	2700
試料 J	比較例 3	1500
試料 K	比較例 4	不可測量

< 可視域之透過率及紫外線遮蔽能 >

在可視域之透過率及紫外線遮蔽能係藉由以下所示之方法評價。

以純水稀釋試料 A~K 各自之中性水分散液至達到 0.0050wt% 濃度，填充在 10mm 厚之石英胞後，將分光光度計 (U-3000，日立製作所公司製) 裝設在積分球，在 280nm~450nm 範圍測量透過光譜。從所獲得之光譜求出 310nm 及 450nm 中的各透過率，也算出其差。

將所獲得之結果顯示在表 5。相較於試料 I~K，試料 A~H 在 310nm 紫外域之遮蔽能為同等以上，且在波長 450nm 可視

域之透過率優異。

表 5

		透 過 率 (%)		450nmT%- 310nmT%
波 長 (nm)		450	310	
試料A	實施例1	90.2	0.3	89.9
試料 B	實施例 2	88.8	0.4	88.4
試料 C	實施例 3	82.5	0.2	82.3
試料 D	實施例 4	84.4	0.5	83.9
試料 E	實施例 5	80.8	1.1	79.7
試料 F	實施例 6	81.5	1.2	80.3
試料 G	實施例 7	80.5	1.0	79.5
試料 H	實施例 8	80.8	1.6	79.2
試料 I	比較例2	72.3	1.5	70.8
試料 J	比較例 3	69.9	1.2	68.7
試料 K	比較例 4	92.4	46.8	45.6

< 紫 外 線 防 護 化 妝 品 (二 層 分 散 乳 液 劑 型)之 調 製 >

使用 二 氧 化 鈦 微 粒 子 複 合 體 A、C和 二 氧 化 鈦 微 粒 子 分 散 體 I、J， 依 照 下 述 所 示 表 6之 處 方， 調 製 本 發 明 之 皮 膚 外 用 劑， 亦 即 紫 外 線 防 護 化 妝 品 (二 層 分 散 乳 液 劑 型)1、2及 不 包 含 於 本 發 明 之 皮 膚 外 用 劑 之 紫 外 線 防 護 化 妝 品 3、4。 即， 一 面 以 80℃ 加 熱 a之 成 分， 一 面 攪 拌、使 其 可 溶 化， 且 將 其 分 散 在 b之 成 分， 而 獲 得 紫 外 線 防 護 化 妝 品 1~4。

針 對 紫 外 線 防 護 化 妝 品 4， 二 氧 化 鈦 微 粒 子 不 易 沈 降 再 分 散。 其 係 因 添 加 其 他 成 分 之 故， 由 於 負 有 使 二 氧 化 鈦 微 粒 子 分 散 在 結 構 中 的 任 務 之 聚 乙 烯 醇 從 二 氧 化 鈦 微 粒 脫 離， 因 此 可 想 到 二 氧 化 鈦 微 粒 子 凝 集、沈 降。

表 6

成分(重量%)		紫外線防護化妝品 1	紫外線防護化妝品 2	紫外線防護化妝品 3	紫外線防護化妝品 4
a	1,1-戊二醇	2	2	2	2
	1,2-戊二醇	2	2	2	2
	1,3-丁二醇	5	5	5	5
	乙醇	5	5	5	5
	苯氧基乙醇	0.2	0.2	0.2	0.2
	PEO(20)山萘醇	0.5	0.5	0.5	0.5
	羧基甲基纖維素	0.1	0.1	0.1	0.1
	水	65.2	65.2	65.2	65.2
b	二氧化鈦微粒子複合體A	20			
	二氧化鈦微粒子複合體C		20		
	二氧化鈦微粒子分散體I			20	
	二氧化鈦微粒子分散體J				20
	合 計	100	100	100	100

< SPF(紫外線防護指數)之測量 >

利用參加者的背部，根據日本化妝品工業會法，測量紫外線防護化妝品1~3之SPF(紫外線防護指數)。

將所獲得之結果顯示在表7。紫外線防護化妝品1及2之SPF係高於紫外線防護化妝品3之SPF，已確認藉由將本發明之複合體作為化妝品使用，可獲得高的紫外線防護效果。又，紫外線防護化妝品3在調整後3日、紫外線防護化妝品4在調整後5日，固體成分即分離沈降。在紫外線防護化妝品3及4，微粒子氧化鈦之分散穩定性差，可想到是凝集、沈降者。

表 7

	SPF
紫外線防護化妝品1	25.1
紫外線防護化妝品2	23.1
紫外線防護化妝品3	18.4

< 紫外線防護化妝品(油中水劑型)之調製 >

使用二氧化鈦微粒子複合體 B、G 和二氧化鈦微粒子分散體 I、J，依照表 8 所示之處方，調製皮膚外用劑，亦即紫外線防護化妝品(油中水劑型)。即，秤量 a、b 之成分，然後將 b 加溫至 80℃，再將其在攪拌下緩緩地加入預先調整溫度至 80℃ 之 a 而乳化後，進行攪拌冷卻而獲得紫外線防護化妝品 5~8。

使用二氧化鈦微粒子複合體 B、G 之紫外線防護化妝品 5、6，具有輕的感觸且清爽的感覺，而另一方面，使用二氧化鈦微粒子分散體 I 之紫外線防護化妝品 7 係因使用的褐藻酸鈉而感觸沉重。即，本發明之紫外線防護化妝品係使用性更佳優異。

表 8

成分(重量%)		紫外線防護化妝品 5	紫外線防護化妝品 6	紫外線防護化妝品 7	紫外線防護化妝品 8
a	十甲基矽氧基戊矽氧烷	33.5	33.5	33.5	33.5
	二甲基硬脂醴鉍鋰蒙脫石	0.05	0.05	0.05	0.05
	矽靈(dimethicone)	2	2	2	2
	山梨糖醇酐倍半硬脂酸酯	0.25	0.25	0.25	0.25
	聚醚改性甲基聚矽氧烷 (「聚矽氧KF6017」信越化學公司製)	0.25	0.25	0.25	0.25
b	二氧化鈦微粒子複合體B	20			
	二氧化鈦微粒子複合體G		20		
	二氧化鈦微粒子分散體I			20	
	二氧化鈦微粒子分散體J				20
水		32.9	32.9	32.9	32.9
甘油		1	1	1	1
1,3-丁二醇		10	10	10	10
甘草酸鉀		0.05	0.05	0.05	0.05
合 計		100	100	100	100

< SPF(紫外線防護指數)之測量 >

利用參加者的背部，根據日本化妝品工業會法，測量

紫外線防護化妝品 5、6、7及 8之 SPF(紫外線防護指數)。

將所獲得之結果顯示在表 9。紫外線防護化妝品 5及 6之 SPF係高於紫外線防護化妝品 7及 8之 SPF，已確認藉由將本發明之複合體作為化妝品使用，可獲得高的紫外線防護效果。又，紫外線防護化妝品 7在調整後 3日、紫外線防護化妝品 8在調整後 5日，固體成分即分離沈降。紫外線防護化妝品微粒子氧化鈦之分散穩定性差，可想到是凝集、沈降者。

其結果被認為是起因於二氧化鈦微粒子複合體均勻地分散在化妝品中，因此吸收紫外線之二氧化鈦表面積變大，及核芯之二氧化鈦微粒子結晶化度高，所以紫外線吸收效果變高。

表 9

	SPF
紫外線防護化妝品 5	26.1
紫外線防護化妝品 6	23.2
紫外線防護化妝品 7	16.2
紫外線防護化妝品 8	14.1

本發明適合應用於化妝品等皮膚外用劑。

【圖式簡單說明】

無。

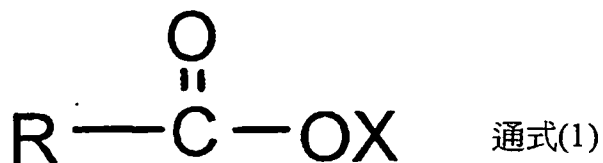
【主要元件符號說明】

無。

公告本

七、申請專利範圍：

1. 一種二氧化鈦微粒子複合體，其係將二氧化鈦微粒子與以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物進行複合化所成之二氧化鈦微粒子複合體，X 射線粉體繞射分析中來自二氧化鈦結晶之最大繞射強度之峰值的半值幅為 2.0° 以下，其特徵為根據 KBr 錠劑法之紅外線吸收光譜中來自羰基的吸收峰值係存在於 $1535\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ 之範圍，



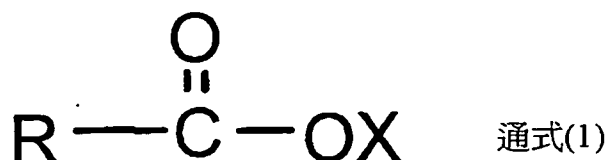
通式(1)

(式中，R 表示氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之二氧化鈦微粒子複合體，其中二氧化鈦微粒子複合體中的二氧化鈦微粒子之比例係於 60~99 重量 % 範圍。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二氧化鈦微粒子複合體，其中前述二氧化鈦微粒子經 1 種以上的金屬或矽之水合氧化物被覆。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二氧化鈦微粒子複合體，其中以通式(1)所示之羧酸及/或其衍生物作為構成單體之聚合物係一種或二種以上選自聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸

酸、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之鹼金屬鹽、及聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之聚氧乙烯附加物所成之群。

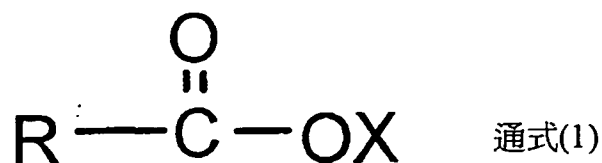
5. 一種二氧化鈦微粒子複合體，其係於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液中添加以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物後，藉由添加鹼到達中性域所調製而成，其特徵為根據 KBr 錠劑法之紅外線吸收光譜中來自羰基的吸收峰值係存在於 $1535\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ 之範圍，



通式(1)

(式中，R 表示氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

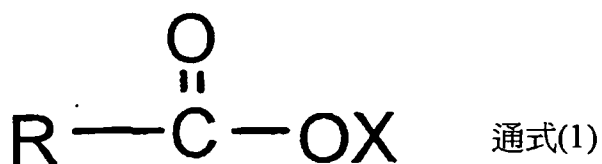
6. 一種組成物，其含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之二氧化鈦微粒子複合體。
7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其係皮膚外用劑。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其係紫外線吸收用。
9. 一種如申請專利範圍第 1 項之二氧化鈦微粒子複合體之製造方法，其包含：於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液中添加以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物，以作為混合液之步驟；及在所述混合液添加鹼到達中性域作為中性液之步驟；



通式(1)

(式中，R 表示氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。

10. 一種如申請專利範圍第 1 項之二氧化鈦微粒子複合體之中性分散液之製造方法，其包含：於二氧化鈦微粒子之酸性水分散液中添加以通式(1)所示之羧酸及/或羧酸衍生物作為構成單體之聚合物，以作為混合液之步驟；在前述混合液添加鹼到達中性域作為中性液之步驟；過濾前述中性液，以水洗淨濾物而獲得濕濾餅之步驟；及使前述濕濾餅再分散於水之步驟；



通式(1)

(式中，R 表示氫原子可經羧基或羥基取代之碳數 1~15 之烯基，X 表示氫原子、鹼金屬或附加莫耳數 1~12 之聚氧化烯烴基)。