



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193873.3

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1098808C

[22] 申请日 1997.2.17 [21] 申请号 97193873.3

[30] 优先权

[32] 1996.2.21 [33] JP [31] 60016/1996

[86] 国际申请 PCT/JP97/00420 1997.2.17

[87] 国际公布 WO97/30934 日 1997.8.28

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.16

[71] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 大岛贤太郎 小崎俊二 今泉义信

三宅登志夫 傅庆一

[56] 参考文献

JP3-115211A 1991.05.16 A61K7/02

JP8-12961A 1996.01.16 C09K3/00

审查员 王静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 6 页

[54] 发明名称 紫外线遮蔽性复合微粒及其制造方法

[57] 摘要

一种在可见光区中透明的紫外线遮蔽性复合微粒，其特征在于其组成为粒径 0.001 ~ 0.3 μm 且其形状保持原样的初级微粒凝聚形成的母粒和平均粒径 0.001 ~ 0.1 μm 且分散、固定于该母粒中的子粒，该子粒的带隙能 (band gap energy) 小于构成该母粒的初级微粒的带隙能而且显示紫外线吸收能力，而且在于它有一种其表面用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的至少一种聚硅氧烷被覆的结构，还在于它实质上没有催化活性。因此，这种复合微粒包含有紫外线遮蔽能力的超微粒，而且表面有聚硅氧烷被覆，因而它实质上没有催化活性，可以高效率地遮蔽紫外线，同时在可见光区中有高透明性。

1. 在可见光区有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒，其特征在于包含初级微粒平均粒径 $0.001 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的微粒在其形状保持原样时凝聚而成的母粒与分散、固定于该母粒内平均粒径不大于 $0.2\mu\text{m}$ 的子粒组成的复合微粒，该子粒有比构成该母粒的微粒小的带隙能而且有紫外线吸收能力，该复合微粒表面具有用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性聚合物组成的一组中选择的 1 种以上聚硅氧烷被覆的结构，而且实质上不具有催化活性。

2. 权利要求 1 记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中该改性聚硅氧烷是 唑啉改性聚硅氧烷或氨基改性聚硅氧烷。

3. 权利要求 1 或 2 记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中构成母粒的微粒的带隙能是 $3 \sim 9\text{eV}$ 。

4. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中子粒的带隙能比构成母粒的微粒的带隙能小 0.2eV 以上。

5. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中子粒以 $0.1 \sim 85$ 体积%的比例分散、固定于母粒内。

6. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中复合微粒的平均粒径为 $0.002 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

7. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中复合微粒的平均折射率为 $1.3 \sim 2.5$ 。

8. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中构成母粒的微粒选自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 和 ZnO 组成的一组中的金属氧化物和/或由 MgF_2 、聚四氟乙烯、全氟聚醚、 CaF_2 和 AlF_3 组成的一组中的氟化合物。

9. 权利要求 1 或 2 记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中金属氧化物选自 SiO_2 和/或 Al_2O_3 。

10. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中子粒是从 TiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 WO_3 、 SnO_2 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 和 SiC 组成的一组中选择的 1 种以上。

11. 权利要求 1 或 2 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒，其中当悬浮于具有与复合微粒的折射率实质上相同的折射率的介质中、用光程长 1mm 的光学样品池、用紫外可见分光光度计测定光透射

率时，波长 800nm 的透射率 80% 以上、波长 400nm 的透射率 20% 以上且波长范围 380 ~ 300nm 的某光波长的透射率在 5% 以下。

12. 从以下步骤得到的权利要求 1 ~ 11 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒的油分散体：

5 (a) 从含有构成初级微粒平均粒径 0.001 ~ 0.3 μ m 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原料，与从含有平均粒径不大于 0.2 μ m 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合，配制含有这种混合物的混合液之后，对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理，从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤，

(b) 步骤 (a) 得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤，和

15 (c') 使步骤 (b) 得到的有聚硅氧烷被覆的复合微粒分散在油剂中的步骤。

13. 包含母粒和分散、固定于该母粒内的子粒、实质上不具有催化活性、在可见光区中有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒的制造方法，包括以下步骤：

20 (a) 从含有构成初级微粒平均粒径 0.001 ~ 0.3 μ m 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原料，与从含有平均粒径不大于 0.2 μ m 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合，配制含有这种混合物的混合液之后，对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理，从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤，

25 (b) 步骤 (a) 得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤。

14. 包含母粒和分散、固定于该母粒内的子粒、实质上不具有催化活性、在可见光区中有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒的制造方法，其中在权利要求 14 中进一步实施以下步骤 (c)：

(c) 使步骤 (b) 得到的有聚硅氧烷被覆的复合微粒干燥和/或粉碎的步骤。

15. 包含母粒和分散、固定于该母粒内的子粒、实质上不具有催化活性、在可见光区中有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒分散油剂的制造方法，其中在权利要求 14 中进一步实施以下步骤 (c')：

5 (c') 使步骤 (b) 得到的有聚硅氧烷被覆的复合微粒分散在油剂中的步骤。

16. 包含权利要求 1~12 中任何一项记载的紫外线遮蔽性复合微粒的化妆品。

17. 权利要求 16 记载的化妆品，其特征在于进一步含有紫外线防晒剂。

10 18. 权利要求 16 或 17 记载的化妆品，其特征在于含有 0.1~30 重量%的紫外线遮蔽性复合微粒。

紫外线遮蔽性复合微粒及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及实质上没有催化活性、在可见光区有高透明性且在紫外光区有高遮蔽性的紫外线遮蔽性复合微粒、及其制造方法。

背景技术

10 在到达地球上的太阳光（红外线、可见光、紫外线）中，有 5 - 6 % 是紫外线。紫外线波长短，因而是能量高的电磁波，对多数物质具有分解性，已知会对广大生物体产生危害。

因此，紫外线防晒剂已被用于，例如，配入化妆品中保护皮肤不因紫外线而发生炎症或皮肤癌，或混入涂料中防止颜料因紫外线而分解、褪色等用途。此时，希望通过提高在可见光区的透明性来防止在化妆品的情况下使皮肤发白而在涂料的情况下损害颜料产生的色彩，从而保持
15 在可见光区的透明性，同时进行紫外线防御。

用有机化合物作为有效成分的紫外线防晒剂，是通过组合物对紫外线的特性吸收而防止其透过的，例如，由有取代的 N, N' - 二芳香族甲脒类组成的紫外线吸收性组合物（特公昭 61 - 09993 号公报）等。然而，有机类的紫外线防晒剂有在吸收紫外线的同时受其作用而分解这样的问题，因而具有防晒能力随着时间推移而衰减的缺点。在应用于化妆品方面，从对人体的影响的观点来看，可以配入的种类、配合量也有法规限制，在法规限制范围内要达到高性能是困难的，而在以高配比使用的情况下发粘感增加而使手感恶化，这些都成为问题。
20

另一方面，使用无机化合物的紫外线防晒剂，是以无机微粒作为组合物进行配制、利用组合物对紫外线的吸收能力和散射能力来防止其透过的。这样的无机类紫外线防晒剂，组合物不会随时间推移而劣化，而且对人体的影响小，就此而言，是比有机类防晒剂优异的。
25

然而，相对于有机类紫外线防晒剂而言，由于无机类是颗粒形态的，因而，历来无机类就难以既保持可见光区的高透明性又进行紫外线防
30 御。

为了在保持可见光区（光波长 400 - 800nm）的高透明性的同时有效地实现紫外光区的遮蔽能力，有必要使组合物超微粒化以呈高分散状

态，从而提高紫外线遮蔽能力（吸收能力、散射能力）。然而，在用超微粒的情况下，起因于其凝聚性的超微粒分散稳定性和超微粒催化活性便成为问题。

5 为了提高分散性，有人提出了超微粒表面用其它物质被覆来改性的方法，例如疏水性化的氧化钛粉末配入油性化妆品基剂中制成的皮肤化妆品（特公昭 59 - 15885 号公报），但必须选择与表面被覆层性质相应的分散溶剂，而且即使进行表面改性，超微粒这样的形态不变而又能使凝聚性下降也是有极限的。除上述专利公报外，还有诸如以含有平均粒径 30 ~ 70nm、近似球形或无规形状的氧化钛用特定量硅酸水合物与氧化铝水合物组成的混合水合物被覆处理、进而用硅油被覆处理其表面而
10 成的粉末为特征的化妆品（特开平 2 - 247109 号公报），但由于所述粉末是在用硅酸水合物和氧化铝水合物组成的混合水合物被覆处理后或用硅油被覆处理其表面后经过干燥、粉碎步骤而得到的，因而使氧化钛超微粒粉碎成初级颗粒是极其困难的，即氧化钛超微粒凝聚而使粒径增大，从而使所述粉末的透明能力和紫外线遮蔽能力下降。就使超微粒的分散性保持稳定而言，有以上这样的技术问题，因而如何提高超微粒的分散性并使之保持稳定已成为重要的课题，期待有效的解决手段。

其次，还有以提供可以消除超微粒金属氧化物粉末的操作困难、且容易地使该超微粒粉末均匀分散的化妆品为目的，使粒径 0.1 μ m 以下的
20 超微粒状金属氧化物、分散介质和分散剂配合，而使其超微粒的含有率在 10 %（重量）以上的化妆品原料（特开平 6 - 239728 号公报），但尽管因超微粒状金属氧化物所具有的催化活性而引起的分散剂、分散介质、化妆品基剂的恶化以及因其分散剂的恶化而引起的超微粒的凝聚是应解决的问题，却完全没有予以考虑。进而，考虑到化妆品的配方，化妆品原料中超微粒状金属氧化物的含有率要达到 10 %（重量）以上，但只要超微粒状金属氧化物均匀、稳定地分散，超微粒状金属氧化物的功能就高，因而对于所有化妆品来说，没有必要限定化妆品原料中超微粒状金属氧化物的含有率都达到 10 %（重量）以上。

因此，为了使无机超微粒不因凝聚而丧失紫外线散射能力，也有与
30 其它比较大的、作为载体的颗粒复合的例子，例如，分散含有微粒金属化合物而形成的薄片状物质（特开昭 63 - 126818 号公报）等，但用来提高紫外线遮蔽能力和可见光区透明能力这两种性能的微粒的具体构成

则完全没有公开。

另一方面，有人提出了把超微粒分散、固定在固体物质内而形成的复合微粒。作为先有的紫外线遮蔽性复合微粒，可以列举诸如在 SiO_2 等金属氧化物的板状颗粒中均匀分散 TiO_2 等的微粒粉末而形成的复合化粉末（特开平 1 - 143821 号公报），或者在由尼龙树脂或硅氧烷树脂、氧化硅等组成的母粒表面上载带氧化锆或氧化铝粉末并在母粒内部分散氧化钛或氧化锌粉末而形成的复合颗粒（特开平 2 - 49717 号公报）。

然而，为了用这些复合颗粒作为紫外线遮蔽剂，在实际使用环境中通常有必要把复合颗粒分散在某介质中。此时，由于这些复合颗粒中所含的氧化钛等金属氧化物有催化活性，因而会引起介质恶化，而且如果这些复合颗粒的折射率与该介质的折射率差异大，则会在复合颗粒与介质的界面上引起光散射，从而使可见光区的透明性和紫外光区的遮蔽性恶化，虽然有这些应解决的问题，但这些公报中对此事完全没有予以考虑。

因此，为了抑制超微粒的催化活性，有用种种物质被覆超微粒表面的方法，例如，醇化钛水解法制备氢氧化钛时添加碱性化合物与沸点 $100 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的烃类和/或有特定分子结构的硅氧烷而得到的微粒粉末配制而成的化妆品（特开平 5 - 70331 号公报），但为了得到氢氧化钛微粒粉末，要经过干燥、粉碎步骤，使氢氧化钛微粒的粒径变大，从而难以在保持可见光区的高透明性的同时实现紫外线 B（光波长 $280 - 320\text{nm}$ ）的高散射效果。而且在前述公报中，关于为了兼备可见光区的高透明性和紫外光区的高遮蔽性而使氢氧化钛微粒超微粒化的方法或使氢氧化钛微粒以超微粒状态分散在化妆品中的方法，完全没有予以考虑也没有分开。此外，此公报中记载的紫外线防晒材料，对于只穿透表皮和真皮上层比较浅的地方而成为晒伤或皮肤癌的原因的紫外线 B（光波长 $280 - 320\text{nm}$ ）可以认为是氢氧化钛或氧化钛的吸收效果，而对于能到达真皮下层的皮肤深部而成为晒黑或真皮内纤维变性的原因的紫外线 A（光波长 $320 - 400\text{nm}$ ）、特别是靠近可见光的光波长 $350 - 400\text{nm}$ ，则完全没有吸收效果。即，此专利公报中记载的紫外线吸收剂主要表现为氢氧化钛或氧化钛对紫外线 B 的吸收效果，仅限于达到锐钛矿型的光波长 300nm 左右或金红石型的光波长 320nm 左右的紫外线吸收效果。

到达地表的紫外线中的紫外线 A，以能量比例计是紫外线 B 的约 15

5 倍，因此，当考虑紫外线的能量比例时，重要的是不仅要遮蔽紫外线 B 而且也要遮蔽紫外线 A，而不只是遮蔽紫外线 B。而且，在保持可见光区的高透明性的同时遮蔽紫外线 B 和 A，已成为大的课题。尤其重要的是，在遮蔽紫外线 A 时要遮蔽靠近可见光的光波长 350 ~ 400nm 的紫外线。

10 如上所述，为了在保持可见光区的高透明性的同时有效地显示紫外光区的遮蔽能力，要使紫外线遮蔽材料超微粒化而呈高分散状态，但为了进一步提高可见光区的透明性，重要的是使紫外线吸收剂与其周围的分散介质之间的折射率之差缩小。在特开平 1 - 143821 号公报及特开平 6 - 116119 号公报记载的含氧化钛复合粉末中，该复合粉末的折射率大体上决定于这些构成物的组成比例，因此，在有某折射率的分散介质中与该复合粉末的折射率相匹配的必然有限，因而控制复合粉末的折射率以匹配分散介质的折射率便成为大课题。对于以上应解决的课题，很需要有效的解决办法。

15 进而，在含有金属化合物的实心多孔质硅石珠、其制造方法和粉末状除臭剂（特开平 4 - 65312 号公报）中，多孔质硅石珠是粒内含有初级粒径 0.001 ~ 0.3 μm 的金属化合物微粒 0.1 ~ 30 %（重量）且粒内实质上不含有 0.3 μm 以上的空孔的，作为所含有的金属化合物微粒，若选用与硅石的折射率相近者（折射率 1.4 ~ 2.0），则能得到透明性进一步
20 提高的硅石微粒。然而，这也只是规定了复合微粒内部某金属化合物微粒的折射率范围，而没有规定复合微粒总体的折射率。

25 如上所述，为了解决超微粒紫外线遮蔽剂所具有的问题，已经有人试图利用以金属氧化物为主的复合物。但是，TiO₂ 或 ZnO 等具有紫外线吸收能力的化合物多数有比较高的折射率，在现实上，复合了这些超微粒的复合微粒的折射率与水溶液或一般有机溶剂以及聚合物等相比也是颇高的。当这样的复合微粒分散于介质中时，在复合微粒与介质之间的界面上会引起可见光散射，从而大大损害了透明性，尽管如此，控制复合微粒型紫外线遮蔽性微粒的折射率这样的概念毕竟是从没有的。

30 另一方面，在树脂填充材料领域，通过以作为透明性高的低折射率物质已知的 MgF₂ 或 CaF₂ 等无机氟类化合物或聚四氟乙烯等有机氟类高分子化合物为原料配制来降低粉末等的折射率的技术是已知的。

例如，作为树脂填充用透明无机粉末，可以列举特开平 4 - 85346

号公报中由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 MgO 等金属氧化物与金属氟化物组成的、折射率 (Nd) 调整到 1.44 ~ 1.70 范围内的玻璃粉。据记载, 这些玻璃粉除光线透射率高外也不显示强碱性, 因而可以极大地减少树脂变质和固化不稳定性。然而, 在该公报中, 只记载了通过改变物质的组成比可以得到高透明性的树脂填充用无机粉末, 而完全没有提到由于通过高温熔融来制造, 在最终粉末中上述金属氧化物等并不以微粒状态存在, 也完全没有提到紫外线遮蔽性功能。进而, 关于本发明中这样的 2 种以上微粒凝聚体的复合微粒, 完全没有记载其平均折射率的组成依赖性, 也没有这样的概念。

为了解决以上紫外线遮蔽剂中的种种课题, 本发明者等人在紫外线遮蔽性复合微粒、其制造方法及化妆品 (WO 95/ - 09895 号公报) 中, 通过使有紫外线遮蔽能力的微粒 (子粒) 和作为分散含有子粒的母体的微粒凝聚体 (母粒) 复合化, 并着眼于两者的带隙能量 (band gap energies)、根据其大小关系决定组合, 使得最大限度发挥超微粒所具有的光学特性成为可能, 从而开发了具有高可见光透明性和紫外线高遮蔽性的紫外线遮蔽剂。这种紫外线遮蔽剂的特征, 除以上提到的各点外, 还由于可以通过改变母粒/子粒的材料种类和比例而在宽范围内控制折射率, 因而即使分散于各种介质中也显示出高透明性且显示高透明性不受形状所左右, 而且由于微粒区域的大小使得操作 (输送、表面处理、配合等) 容易, 也不损害色彩, 因而可以用于化妆品中等。

然而, 这种紫外线遮蔽剂还有如下的改善余地。

(1) 在这种紫外线遮蔽剂用于化妆品中而希望其紫外线遮蔽能力特别大的情况下, 必须使紫外线遮蔽剂的配合量增大, 但在这种情况下复合微粒粉末的手感太过于强烈, 必须确定其配合量上限再使用, 以使化妆品的手感不会恶化。

(2) 此外, 在用于化妆品中的情况下, 对复合微粒表面附近的超微粒所具有的催化活性必须加以控制。要说明的是, 一般来说, 催化活性的控制可通过用实质上没有催化活性的无机物质被覆复合微粒表面来实现, 但另一方面, 若用无机物质被覆, 则被覆层越厚, 被覆的复合微粒中子粒的比例就下降得越多, 从而产生因被覆层厚度而异, 含表面被覆的复合微粒每单位重量的紫外线遮蔽能力大大下降这样的问题。

(3) 进而, WO 95/09895 号公报中记载的复合微粒, 可通过使母

粒与子粒的原料混合液的液滴干燥和热分解而以粉末状的复合微粒形式得到。这样的粉末状复合微粒即使用无机物质等进行表面被覆，由于被覆只是在复合微粒的表面，因而若在各种用途中使这些微粒粉碎或崩解，则复合微粒的内部（内部是没有被覆的）也有露出表面之虞，因此，有不能充分抑制催化活性之虞。

发明公开

本发明就是要解决上述紫外线遮蔽剂中的种种课题，即其目的是提供一种紫外线遮蔽性复合微粒、其制造方法和使用该微粒的化妆品，其中，在配制于化妆品中的情况下其配合量可以有较宽的自由度，在有效地保持复合微粒中子粒的比例的同时即使复合微粒在各种用途中发生粉碎或崩解等也能实质性地控制催化活性，在介质（例如化妆品或涂料等）中能均匀且稳定地分散，有可见光的高透明性和紫外线的高遮蔽性，而且可操作性良好。

本发明者等人，为解决上述各种课题而进行锐意研究，其结果发现：

（1）关于起因于配合上限而产生紫外线遮蔽能力极限这样的课题，通过进一步缩小紫外线遮蔽性复合微粒的平均粒径，可以提高无粉末感觉的配合上限，并成功地使配合的自由度格外地拓宽。在这种情况下，WO 95/09895号公报中记载的方法，即使适用于平均粒径比较大的复合微粒的制造，也不适用于高效率制造约 $0.5\mu\text{m}$ 以下量级的极微细复合微粒。因此，本发明者等人发现了在含有母粒原料和子粒原料的混合物的混合液配制之后，通过研磨处理和/或高压分散处理而在液相中生成子粒/母粒凝聚的复合微粒这样的新型制造方法。借此，在使复合微粒的平均粒径容易地进一步缩小方面取得成功，在使没有粉末感觉的配合上限提高、并使配合自由度格外拓宽方面也取得成功。

（2）进行，本发明者等人还发现，在控制复合微粒的催化活性方面，复合微粒表面不用实质上无催化活性的无机物质被覆，而用能赋予斥水能力的表面处理剂聚硅氧烷直接覆盖，也意外地能够实质性地控制复合微粒的催化活性。因此，通过用聚硅氧烷覆盖复合微粒表面，复合微粒周围的介质就不会由于复合微粒的催化活性或光催化活性而发生实用上恶化。而且，通过聚硅氧烷被覆，油剂与覆合微粒表面变得容易兼容，且由于聚硅氧烷形成的立体障碍，复合微粒在油剂中的分散性变得良好，结果，可见光的高透明性和紫外线的高遮蔽性变得容易实现了。

此外，由于不是用无机物质进行的表面被覆，因而复合微粒中子粒的比例高，结果，复合微粒每单位重量的紫外线遮蔽能力增大了。

5 (3) 此外，本发明者等人还发现了对液相中的复合微粒进行上述聚硅氧烷被覆的方法。在这种情况下，由于使液相中生成的复合微粒在液相中保持分散状态的同时用聚硅氧烷进行被覆处理，因而，可以推断聚硅氧烷不仅到达复合微粒表面而且也到达复合微粒内部、子粒等初级微粒表面也多少受到被覆。因此，发现了诸如即使聚硅氧烷被覆的复合微粒发生崩解等，也变得实质上有聚硅氧烷被覆，没有使催化活性的控制受到损害之虞。

10 进而，本发明者等人还发现，进行硅氧烷被覆时，尤其在使用改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷或聚硅氧烷改性共聚物的情况下，液相中的被覆处理容易，而且被覆处理后微粒与聚硅氧烷的粘合力强，因而是显著有效的。

即，本发明的要旨涉及

15 (1) 在可见光区中有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒，其特征在于：包含从初级微粒平均粒径 $0.001 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的微粒在其形状保持原样时凝聚而成的母粒与分散、固定于该母粒内的平均粒径 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的子粒形成的复合微粒，该子粒有比构成该母粒的微粒小的带隙能量而且有紫外线吸收能力，该复合微粒表面具有用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷被覆的构造，且实质上不具有催化活性，

20 (2) 上述(1)记载的紫外线遮蔽性复合微粒的分散油剂，是从下步骤得到的：

25 (a) 从含有构成初级微粒平均粒径 $0.001 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原料，与从含有平均粒径 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合，配制含有这种混合物的混合液之后，对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理，从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤，

30 (b) 步骤(a)得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤，和

(c')使步骤(b)得到的、有聚硅氧烷被覆的复合微粒分散在油剂中的步骤,

(3)包含母粒和分散、固定于该母粒内的子粒、实质上不具有催化活性、在可见光区中有透明性的紫外线遮蔽性复合微粒的制造方法,

5 包括以下步骤:

(a)从含有构成初级微粒平均粒径 $0.001 - 0.3\mu\text{m}$ 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原料,与从含有平均粒径 $0.001 - 0.1\mu\text{m}$ 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合,配制含有这种混合物的混合液之后,对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理,从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤,

(b)步骤(a)得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤,和

15 (4)化妆品,其中含有上述(1)或(2)记载的紫外线遮蔽性复合微粒。

附图简单说明

第1图是一幅曲线图,显示实施例1得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

20 第2图是一幅曲线图,显示实施例2得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

第3图是一幅曲线图,显示实施例3得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

25 第4图是一幅曲线图,显示实施例4得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

第5图是一幅曲线图,显示实施例5得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

第6图是一幅曲线图,显示实施例6得到的紫外线遮蔽性复合微粒用紫外可见分光光度计进行光透射率测定的结果。

30 发明的最佳实施形态

对紫外线具有高遮蔽能力、粒径比较小的微粒,由于有容易凝聚的性质,因而分散于介质中时难以充分表达其功能。因此,通过使这样的

微粒与比较大的微粒复合，即作为子粒固定在作为载体的母粒中，可以保持其分散状态，从而可以保持紫外线遮蔽能力。进而，通过用聚硅氧烷被覆复合微粒表面，可以实质性地控制复合微粒的催化活性。即，复合微粒周围的介质不会因催化活性或光催化活性而劣化。此外，使有聚硅氧烷被覆的复合微粒干燥和/或粉碎可以得到复合微粒粉末，或使有聚硅氧烷被覆的复合微粒分散在油剂中，可以得到可操作性良好的紫外线遮蔽性复合微粒分散油剂。本说明书中，复合微粒的母粒系指分散含有子粒的母体，母粒可以使构成它的微粒在其形状保持原样时凝聚而以凝聚体形式形成。子粒系指除母粒以外有紫外线遮蔽能力的微粒。

10 1. 关于本发明复合微粒的较好实施方案，兹从微粒的带隙能、复合微粒的折射率、微粒的粒界、复合微粒表面用聚硅氧烷被覆等方面详细说明。

(1) 微粒的带隙能

15 本发明的复合微粒中，作为子粒使用的微粒在紫外线区必须有遮蔽性，这分为紫外线吸收性和紫外线散射性。紫外线吸收性，就无机化合物而言，主要是半导体化合物的激发吸收所致，带隙能为 $3.0 \sim 4.0\text{eV}$ 的化合物有效地显示其性质。紫外线散射性强烈地表现为 Mie 散射，这在 TiO_2 这样的高折射率物质的情况下粒径为紫外线波长的约 $1/2$ 即 $0.2\mu\text{m}$ 以下时变得显著。

20 陶瓷由于价电子带和传导带不连续，因而已知能吸收相当于两能级之间能量差即带隙能以上的能量的波长的光。例如， ZnO 的带隙能为 3.2eV ，能吸收 390nm 以下波长的光。无机类紫外线遮蔽剂吸收紫外线的性质，是由于其带隙能处于紫外线的波长区域的缘故。

25 因此，本发明的复合微粒中，为了使子粒有效地表现出紫外线散射和吸收能力，构成母粒的微粒的带隙能必须比子粒大。例如，在用 TiO_2 （金红石型）微粒的凝聚体作为母粒的情况下，若含有带隙能比 TiO_2 小的 ZnO 微粒作为子粒，则可通过对应于构成母粒的微粒（ TiO_2 ）的带隙能的激发吸收而吸收波长 320nm 以下的紫外线，未被母粒吸收而透射的波长 350nm 附近的紫外线在被子粒多重散射的同时也因基于子粒带隙能的激发吸收而被吸收。这种复合微粒可以遮蔽 350nm 以下波长区域的紫
30 外线。与此相反，若用 TiO_2 作为构成母粒的微粒，以带隙能比这大的 SnO_2 微粒作为子粒，则波长 320nm 以下的紫外线会因对应于 TiO_2 带隙能的激

发吸收而被母粒吸收，但未被母粒吸收而透射的波长 350nm 附近的紫外线没有被基于 SnO_2 的带隙能的激发吸收所吸收。因此，这种复合微粒对 350nm 附近波长区域的紫外线不能达到遮蔽效果。

从以上各点来看，本发明的复合微粒中，构成母粒的微粒的带隙能较好的是 3 ~ 9eV，更好的是 5 ~ 9eV。而为了使期待着子粒吸收和散射的波长区域的紫外线更确实地到达子粒，有最小带隙能的子粒的带隙能较好的是比构成母粒的微粒的带隙能小 0.2eV 以上。

(2) 复合微粒的折射率

在紫外线遮蔽性微粒实际使用的情况下，必须既保持紫外线区域中的高遮蔽性又实现可见光区域中的高透明性。这里，(i) 为了保持高遮蔽性，由于若母粒与子粒的折射率差增大则子粒的紫外线遮蔽能力提高，因而必须使两者的折射率差较大，本发明中达到 0.1 以上较好。因此，本发明中，对于折射率比较高的子粒来说，要使用金属氧化物或折射率比较低的氟化合物作为母粒的构成物质。此外，(ii) 为了实现高透明性，必须考虑该复合微粒与周围物质(介质)的折射率之差，尽可能减少复合微粒与介质的折射率差，为此，必须控制复合微粒的折射率。本发明中，在用氟化合物控制这种折射率方面有本发明的特征。

即，在复合微粒的悬浮体系(即在化妆品等中使用时的状态)中，若复合微粒与介质的折射率不同，则在两者的界面上会引起可见光的折射或反射，从而损害透明性。这里，折射率一般是用液浸法测定的(例如，田幸敏治等人“光学的测定ハンドブック”(光学测定手册) p.475, 1981年，朝仓书店出版)，以使波长 589.3nm 的光透射率达到最高时的介质折射率作为试样的折射率。然而，液浸法操作繁杂，而且费时间，因而，为简便起见，可以从子粒与母粒初级微粒的折射率和体积比进行理论计算。这种理论折射率有时极近似于液浸法得到的数据，因而在这样的情况下，本发明中复合微粒的折射率也可以是用这样的简易方法得到的值。一般使用的介质的折射率 n_D^{20} 是 1.3 ~ 1.8，而有高紫外线遮蔽性的 TiO_2 或 ZnO 等金属氧化物多数是折射率 n_D^{20} 在 2.0 以上，因而当以这些为子粒时必须在母粒中使用低折射率物质，以使复合微粒的折射率接近于介质的值。即，要使复合微粒的平均折射率为 1.3 ~ 2.5、较好的为 1.3 ~ 2.0、更好的为 1.3 ~ 1.8、尤其好的为 1.3 ~ 1.7、最好的为 1.4 ~ 1.5。而且，本发明的复合微粒中母粒与子粒的折射率之差较好在 0.1 以

上。因为这样可以提高子粒的紫外线散射能力。

(3) 微粒的粒界

关于母粒的初级微粒，从粒界的观点来看粒径越小，即母粒内部的粒界越小，可见光就越不认识其微小粒界，不管母粒初级微粒的结晶性如何，其母粒都变得有透明性，而且超微粒的子粒也有透明性，因而，结果可以说明复合微粒也有透明性。

(4) 复合微粒表面用聚硅氧烷被覆

为了实质性控制超微粒的催化活性而用聚硅氧烷被覆复合微粒表面时，关于被覆层厚度，只要实质性覆盖复合微粒表面的活性部位，使表面活性不对复合微粒周围的介质产生影响的程度即可。这就是说，通过实质性抑制复合微粒的表面活性，既可以防止与复合微粒表面接触的介质（例如化妆品基剂、涂料等），也可以长期稳定地保持复合微粒的分散性。这些事情在无机物质分散于种种介质中使用的情况下要完全避免是困难的问题，但本发明提供了解决该问题的手段。

2. 以下分步骤说明本发明的紫外线遮蔽性复合微粒的制造方法。

本发明的制造工艺中有（1）通过干燥和/或粉碎使复合微粒粉末化和（2）把复合微粒分散在油剂中，各自都有如下三个步骤。即

(1) 通过干燥和/或粉碎使复合微粒粉末化

(a) 从含有构成初级微粒平均粒径 $0.001 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原料，与从含有平均粒径 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合，配制含有这种混合物的混合液之后，对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理，从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤，

(b) 步骤 (a) 得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤，和

(c) 步骤 (b) 得到的、有聚硅氧烷被覆的复合微粒干燥和/或粉碎的步骤。

(2) 把复合微粒分散在油剂中

(a) 从含有构成初级微粒平均粒径 $0.001 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的母粒的微粒的溶胶、母粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的母粒原

料，与从含有平均粒径 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的子粒的溶胶、子粒粉末组成的一组中选择的一种或两种以上组成的子粒原料混合，配制含有这种混合物的混合液之后，对该混合液进行研磨处理和/或高压分散处理，从而在液相中生成由子粒/母粒凝聚而成的复合微粒的步骤，

5 (b) 步骤 (a) 得到的复合微粒用从改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷进行被覆的步骤，和

(c') 步骤 (b) 得到的、有聚硅氧烷被覆的复合微粒分散在油剂中的步骤。

10 上述步骤 (a) 混合液配制和复合微粒生成步骤中，在子粒中用平均粒径 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的超微粒粉末的情况下，理想的是子粒粉末通过研磨、高压分散等的处理进行崩解或粉碎，并保持混合液中子粒的分散状态。研磨包括珠磨、砂磨、球磨、搅拌磨等，而高压分散装置有微流
15 态化器 (microfluidizer)、纳米化器 (nanomizer) 等。其中，在子粒中用上述超微粒粉末、子粒比例和浓度高的混合液进行研磨处理和/或高压分散处理的情况下，较好的是在这些处理之前用均混器 (homomixer)、匀化器 (homogenizer) 等有使超微粒粉末崩解的能力的分散机进行初级处理。其理由是，在初级处理中，通过使处于凝聚
20 状态的高浓度超微粒粉末崩解，可以降低随后的二级处理即研磨处理和/或高压分散处理中崩解、分散所需要的负荷，从而高效率地进行崩解、分散。

通过这些处理在液相中生成子粒/母粒凝聚的复合微粒，但这个步骤的复合微粒分散在液相中，子粒/母粒的凝聚状态主要是静电力和一部分范德瓦耳斯力的弱凝聚状态。因此，不是 WO 95/09895 号公报中记载的
25 复合微粒那样的粉末，因而子粒没有被牢固地固定在母粒内。因此，可以推测若在下一个步骤中用聚硅氧烷进行表面被覆，则聚硅氧烷不仅被覆在复合微粒表面，而且也进入复合微粒内部，子粒等初级微粒的表面也多少被覆一些。

此外，在步骤 (b) 的聚硅氧烷被覆步骤，较好采用把步骤 (a) 得到的液相中的复合微粒分散在聚硅氧烷的良溶剂中进行聚硅氧烷被覆
30 的方法。

作为本发明中可以使用的聚硅氧烷，是从改性聚硅氧烷、反应性聚

硅氧烷和聚硅氧烷改性共聚物组成的一组中选择的一种以上聚硅氧烷。

改性聚硅氧烷，可以列举聚醚改性、烷基·芳烷基改性、烷基·芳烷基·聚醚改性、烷基·高级醇改性、醇改性、氟改性、长链烷基改性、氟烷基改性、烯化氧基改性等。

- 5 反应性聚硅氧烷，可以列举氨基改性、氨基·聚醚改性、环氧改性、环氧·聚醚改性、羧基改性、羧基·聚醚改性、甲醇改性、硫醇改性、苯酚改性、咪唑啉改性、氢改性、乙烯基改性、羟基改性等。

- 10 聚硅氧烷改性共聚物，可以列举烯化氧改性共聚物、硅亚苯基树脂改性共聚物、亚乙基改性共聚物、 α -甲基苯乙烯改性共聚物、卡硼烷改性共聚物、双酚 A 碳酸酯改性共聚物、多硼酸二苯基硅氧烷、烷氧基甲硅烷改性聚合物、聚烷氧基硅氧烷等。

上述聚硅氧烷中，特别是在应用于化妆品的情况下，从对皮肤的安全性和对微粒的覆盖强度的观点来看，较好的是咪唑啉改性聚硅氧烷或氨基改性聚硅氧烷，尤其好的是咪唑啉改性聚硅氧烷。

- 15 要说明的是，作为聚硅氧烷被覆的方法，虽然也有用甲基氢聚硅氧烷等的方法，但由于是吸附甲基氢聚硅氧烷而被覆的，被覆力弱，因而随后通常必须有进一步的干燥、烘焙步骤。但是，经过这样的烘焙步骤得到的复合微粒会凝聚而成为微粒，紫外线吸收能力和可见光透明性下降，而且在崩解的情况下产生光催化活性，从这样的观点来看是不好的。

- 20 然后，在复合微粒粉末方案的步骤 (c) 聚硅氧烷被覆的复合微粒干燥和/或粉碎的步骤中，干燥法、粉碎法没有特别限定，但可以用诸如热风干燥、拨顶 (topping) 等干燥法，砂磨、桨式研磨等粉碎法。粉碎后得到的复合微粒也可以分级、控制粒径后再使用。此外，为了把握所生成微粒的粒径、形状，可以使用电子显微镜。

- 25 其次，在复合微粒分散在油剂中的方案的步骤 (c') 中，分散到油剂中的方法没有特别限定，但诸如含有聚硅氧烷被覆的复合微粒的分散液与油剂混合之后，在分散液有乙醇等挥发性的情况下可以采用拨顶等，在分散液没有挥发性的情况下可以采用通常的溶剂置换法等。

3. 以下说明本发明的制造方法中使用的各种原料。

- 30 (1) 子粒

构成复合微粒的子粒，是在可见光区中有透明性并在紫外光区中有遮蔽性。即，子粒必须是在可见光区中不吸收且其粒度基本上不使可见

作为构成子粒的物质，从在可见光区中没有吸收而且有紫外线吸收性这样的要件来看，较好的是其基于带隙能的激发吸收波长存在于紫外线波长区域中这样的物质，即带隙能为 3.0~4.0eV 的半导体化合物，例如 TiO₂、ZnO、CeO₂、SiC、SnO₂、WO₃、SrTiO₃、BaTiO₃、Ca TiO₃ 5 等强烈显示该性质的物质，其中 TiO₂、ZnO 和 CeO₂ 一般很好地用来作为紫外线遮蔽剂，特别好的是从这些组成的一组中选择的一种以上物质。具体地说，为了遮蔽紫外线 A 区域（320~400nm），ZnO、CeO₂ 等是有效的，而对于紫外线 B 区域（280~320nm）的遮蔽，TiO₂ 是有效的。要说明的是，为了遮蔽紫外线 B 和 A 区域，子粒较好的是使用 10 TiO₂ 与从（ZnO、CeO₂、BaTiO₃、Ca TiO₃、SrTiO₃、SiC）组成的一组中选择的一种以上的组合。

或者，在使用 TiO₂ 的情况下，可以通过含有 5 价以上的元素例如 W、P、Ta、Nb、Sb、Mo 或 3 价以下的元素例如 Zn、Al、Mg、Ca 作为杂质掺杂，把遮蔽区域扩展到紫外线 A 区域。

15 子粒的形状可以是球状、板状或针状等，没有特别限定。子粒的粒径当与母粒的初级微粒比较时，从能良好地给出子粒分散状态的观点来看，较好的是大体上相同。另一方面，紫外线散射性强烈地表现为 Mie 散射，这种散射当粒径为紫外线波长的约 1/2 即 0.2μm 以下时变得显著，因此，为了具体地满足可见光区的透明性和紫外光区的遮蔽性，平均粒径较好在 0.2μm 以下，更好的是 0.1μm 以下，尤其其中的 20 0.001~0.1μm，特别好的是 0.05μm 以下。要说明的是，本发明中的子粒系指其初级微粒单独分散、固定者，和/或初级微粒凝聚而成的凝聚体。因此，子粒的平均粒径也系指上述凝聚体的粒径。

本发明中，由于较好的是子粒呈分散状态存在于复合微粒内部， 25 因而较好的是提高溶胶中子粒的分散性或稳定性，因此，也可以用其它物质被覆子粒的表面，或混合溶胶的稳定剂。例如，当用 TiO₂ 超微粒作为子粒时，超微粒的表面可以用 SiO₂ 或 Al₂O₃ 等被覆以提高分散性，或混合碱性稳定剂（例如 NH₃ 等）以使 TiO₂ 的溶胶状态稳定化。而且，在对超微粒粉末进行表面改性就能很好地分散的情况下，也可以用来作为 30 子粒原料。因此，作为可用作子粒的微粒，可以使用用氧化硅、氧化铝、氧化锆等以及其中一种以上组成的无机物质等进行了表面处理者，用有机硅氧烷、月桂酸、硬脂酸、烷氧基甲硅烷等有机物质等进行了表面处

机硅氧烷、月桂酸、硬脂酸、烷氧基甲硅烷等有机物质等进行了表面处理者，或这些无机物质与有机物质并用而进行了表面处理者。要说明的是，进行了上述表面处理的子粒有催化活性降低的倾向，因而也可以用于使紫外线遮蔽性复合微粒实质上不具有催化活性。本发明中可以使用
5 的溶胶，系指一般无法用普通显微镜辨认、以比原子或低分子大的微粒形式把物质分散在液体中的（理化学辞典第3版；岩波书店）。例如，可以列举二氧化硅水溶胶、 TiO_2 超微粒悬浮液等。

(2) 母粒

构成复合微粒的母粒，为了实现复合微粒悬浮体系的透明性，必须
10 与子粒同样满足在可见光区域中的透明性。即，理想的是用不吸收可见光的物质构成且不具有超过 $0.3\mu\text{m}$ 的初级微粒者。例如，较好的是平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 的超微粒的凝聚体等。

作为构成母粒的物质，是透明性高的、含有金属氧化物和/或氟化合物的物质，例如，可以用金属氧化物、金属氧化物与氟化合物的混合物、
15 或只含氟化合物的物质等。如上所述，微粒的凝聚体由于通常要构成母粒，因而为了满足母粒的要求，理想的是构成凝聚体的微粒（即初级微粒）的平均粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 以下，即 $0.001 \sim 0.2\mu\text{m}$ ，其中较好的是 $0.15\mu\text{m}$ 以下，更好的是 $0.1\mu\text{m}$ 以下，特别好的是 $0.05\mu\text{m}$ 以下。而且，出于与子粒的情况下相同的理由，构成母粒的微粒的表面也可以用其它物质被覆，
20 或者混合溶胶的稳定剂。作为这里可以用的被覆用的物质或稳定剂，可以列举与子粒的情况下相同的那些。

金属氧化物多数是化学上稳定的固体，适合于作为构成母粒的物质。作为母粒中含有的金属氧化物，可以列举诸如 TiO_2 、 CuO 、 ZnO 、
25 MgO 、 CeO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 NiO_2 、 MnO_2 等，从上述的折射率或透明性等的观点来看，尤其好的是 SiO_2 和 Al_2O_3 。而从带隙能大的陶瓷微粒这样的观点来看，较好的是诸如 SnO_2 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 等的微粒。

母粒中含有的氟化合物多数是化学上稳定且折射率低的化合物，可用于所得到复合微粒的折射率控制。作为氟化合物，可以列举常温下是
30 固体或液体的那些。作为常温下固体的无机氟化合物，可以列举诸如 MgF_2 、 CaF_2 、 AlF_3 、 LiF 、 NiF_2 、 BaF_2 等，而作为有机氟化合物，可以列举诸如聚四氟乙烯（以下简称 PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚

物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯等的氟类树脂等。其中，从折射率或透明性等的观点来看，较好的是氟化物为 MgF_2 和/或聚四氟乙烯。

5 这样的常温下固体的氟化合物的平均粒径，较好的是 $0.3\mu m$ 以下，更好的是 $0.2\mu m$ 以下，这是由于若平均粒径超过 $0.3\mu m$ ，则微粒之间的凝聚力减弱，复合微粒的强度下降。

10 作为常温下液体的氟化合物，可以列举全氟聚醚(以下简称PFPE)。作为PFPE，可以列举诸如全氟聚甲基·异丙基醚(日光chemicals公司制FOMBLIN HC等)。这样的PFPE不仅能降低复合微粒的折射率，而且具有赋予与润滑性的某种皮肤触感的效果，可适用于化妆品用微粒等。在使用这样的液体氟化合物的情况下，必须选择那些不使子粒原料与母粒原料在溶剂中相分离的溶剂，但在溶剂是水的情况下，较好用各种表面活性剂使常温下液体的氟化合物乳化后再使用。例如，可以列举全氟聚醚乳液(O/W型)。乳液粒径较好的是液滴大小的0.1倍。乳液粒径若
15 超过液滴大小的0.1倍，则乳液比生成的微粒大，因而微粒生成变得困难。

20 因此，在本发明中，作为母粒中含有的低折射率物质，可以用常温下液体的氟化合物，但在这种情况下，为了增大折射率控制的自由度，可以添加到如上所述的金属氧化物和/或常温下固体的氟化合物中组合使用。

25 作为以上这样的、本发明中子粒与母粒的组合，当子粒是 TiO_2 和/或 ZnO 、母粒是 SiO_2 和/或 Al_2O_3 、作为用于被覆处理的聚硅氧烷尤其是改性聚硅氧烷、反应性聚硅氧烷、聚硅氧烷改性共聚物中的噁唑啉改性聚硅氧烷、氨基改性聚硅氧烷时，从作为紫外线遮蔽剂的安全性、稳定性、紫外线遮蔽效果的观点来看，是较好的。

本发明中，子粒和母粒中也可以含有不属于如上所述的金属氧化物和氟化合物的物质。例如，原料溶胶的稳定剂或溶胶微粒的被覆剂等，但只要不妨碍复合微粒光学特性的表达，即使混入了这些物质也无妨。

30 4. 以下具体叙述用如上所述原料的原料液配制和复合微粒制造方法。

配制原料液时，重要的是使含有上述子粒原料和母粒原料的混合液均匀地分散、混合，使得子料能在母粒表面和/或内部以分散状态存在，

子粒原料与母粒原料充分混合、子粒容易分散在母粒中。此时，作为子粒和母粒原料的微粒，可借助于静电力等生成凝聚的超微粒。例如，当子粒原料选用 TiO_2 超微粒粉末、母粒原料选用 SiO_2 溶胶（水基体系、石原产业公司制，ST - C、 $\text{pH}8.5 \sim 9.0$ ）时，若这些混合液在适当条件下进行研磨或高压分散处理，则与等电点相比 TiO_2 （等电点是 pH 约 $5 \sim 7$ ）带负电、 SiO_2 带正电（双电层表面），因而，作为子粒的 TiO_2 与作为母粒的 SiO_2 借助于静电力生成子粒与母粒的凝聚微粒。而且，例如，当子粒原料选用 ZnO 超微粒粉末、母粒原料选用 SiO_2 溶胶（水基体系、石原产业公司制，ST - C， $\text{pH}8.5 \sim 9.0$ ）时，若这些混合液在适当条件下进行研磨或高压分散处理，则与等电点相比 ZnO 带正电、 SiO_2 表面带负电，因而，作为子粒的 ZnO 与作为母粒的 SiO_2 借助于静电力生成子粒与母粒的凝聚微粒。要说明的是，此时可以认为 SiO_2 因双电层内的滑动面被破坏而具有带负电的表面。

这里，像在以上的例中一样， SiO_2 溶胶起到下列作用：（1）使通常处于凝聚状态的子粒高效率地崩解成接近于初级微粒的介质作用，（2）在崩解的同时附着于子粒上而形成母粒骨架的作用，和（3）在子粒/母粒凝聚的复合微粒形成之后，借助于其微粒表面上 SiO_2 的静电斥力防止复合微粒彼此凝聚的分散剂作用。这里，作为 SiO_2 溶胶的粒径，可以根据上述（1）~（3）的作用适当选择。例如，当特别重视（3）的作用时，作为 SiO_2 溶胶的粒径，较好的是与子粒径大致相同或比它小的粒径。即，在这种情况下，作为 SiO_2 溶胶的粒径，理想的是，适当在 $0.1\mu\text{m}$ 以下，较好在 $0.05\mu\text{m}$ 以下，更好地在 $0.02\mu\text{m}$ 以下。要说明的是，作为 SiO_2 溶胶的溶剂，有水溶胶（水）体系或有机溶胶体系等，但考虑到子粒的种类、分散稳定性等，可以适当选择使用。

通过以上方法，可以生成子粒/母粒凝聚的复合微粒，但为了牢固地保持其状态，以及为了实质上没有子粒所产生的催化活性，其凝聚的复合微粒表面要用聚硅氧烷被覆。如上所述，关于其被覆层厚度，只要是实质上覆盖了复合微粒表面的活性部位，达到了使表面活性不影响到复合微粒周围的介质的程度就可以。

作为所述子粒原料和母粒原料用的溶剂，可以用水或有机溶剂，较好的是不妨碍原料液中子粒/母粒组成的复合微粒的生成。作为有机溶剂的例子，可以列举甲醇、乙醇等醇类，或 N,N -二甲基甲酰胺、二甲基

亚砷、六甲基磷酰胺、乙酸乙酯等极性溶剂，而且只要不对紫外线遮蔽性复合微粒的生成产生不良影响，就可以与所述金属氧化物溶胶溶液的溶剂相同，也可以不同。

原料液，即含子粒原料和母粒原料的混合液中，子粒的浓度较好的是在 $10^{-5} \sim 10\text{mol/L}$ 的范围，更好的是在 $10^{-4} \sim 1\text{mol/L}$ 的范围。其理由是，当浓度低于 10^{-5}mol/L 时，复合微粒中的子粒量极少，子粒光学特性的表达有困难，而当高于 10mol/L 时，液中的原料分散有困难，难以生成组成均匀的复合微粒。

原料液，即含子粒原料和母粒原料的混合液中，氟化化合物的浓度较好的是在 $10^{-5} \sim 10\text{mol/L}$ 的范围，更好的是在 $10^{-4} \sim 1\text{mol/L}$ 的范围。其理由是，当浓度低于 10^{-5}mol/L 时，氟化合物微粒的生成量极少，而当高于 10mol/L 时，达到了氟化化合物的溶解极限。

在含子粒/母粒凝聚的复合微粒的混合液中，聚硅氧烷浓度较好的是在 $10^{-5} \sim 10\text{mol/L}$ 的范围，更好的是在 $10^{-4} \sim 1\text{mol/L}$ 的范围。其理由是，当浓度低于 10^{-5}mol/L 时，聚硅氧烷对复合微粒表面的被覆量极少，而当高于 10mol/L 时，达到了聚硅氧烷浓度的溶解度极限。

这些混合液中分散的子粒/母粒凝聚的复合微粒用聚硅氧烷被覆后的平均粒径是 $0.002 \sim 0.5\mu\text{m}$ ，尤其理想的是 $0.4\mu\text{m}$ 以下，更理想的是 $0.3\mu\text{m}$ 以下，较好是粒径分布尽可能狭窄。若平均粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ ，则开始出现由于粒径效果而发生可见光散射引起的透明性下降，以及紫外线遮蔽能力下降。

本发明的紫外线遮蔽性复合微粒是用以上那样的制造方法得到的，其结构在于母粒是初级微粒保持其形状不变时紧密凝聚而成的凝聚体，子粒分散存在于母粒表面和母粒内部，其子粒和母粒组成的超微粒凝聚复合体有聚硅氧烷被覆。万一子粒的分散性不良，子粒的光学特性就无法体现。被存在于母粒表面的子粒所阻挡的紫外线一部分被吸收，其余部分散射到复合微粒以外，但没有被子粒阻挡而深入到母粒内部的紫外线由于存在于母粒内部的子粒而引起紫外线的吸收、散射，有效地遮蔽了紫外线。而且，由于有聚有机硅氧烷被覆层，实质上抑制了子粒、母粒的催化活性，在任何介质中都不会引起介质劣化，从而可以稳定地存在。

本发明的母粒即复合微粒的形状、大小没有特别规定。因使用场合

而异，可以使用各式各样的形状、大小的母粒。例如，作为化妆品用粉末，数 μm ~ 10 μm 左右的微粒从手感好、容易操作等方面来看是较好的，而同等大小的板状微粒从对皮肤的强附着力、在皮肤上伸展良好、容易操作等方面来看是较好的。此外，亚 μm 以下的粒径，不管形状如何，都有可能赋与无粉末感的特征。

分散、固定于母粒内的子粒的比例，只要子粒在母粒内分散到不引起显著凝聚的程度即可，通常是0.1 ~ 85%（体积）、较好的是0.1 ~ 50%（体积）、更好的是0.1 ~ 40%（体积）、特别好的是0.5 ~ 30%（体积）。此外，在母粒含有金属氧化物和氟化合物的情况下，氟化合物的比例是至少1%（重量）以上。

5. 本发明的紫外线遮蔽性复合微粒的光学特性可以通过诸如紫外线·可见光分光分析进行光透射率测定来使其定量。

作为本发明复合微粒的较好紫外线遮蔽能力，是将其悬浮在有与复合微粒的折射率大致相同的折射率的介质中，用光路长1mm的光学池（optical cell）通过紫外线可见光分光分析测定光透射率时，波长800nm的透射率为80%以上，波长400nm的透射率为20%以上，且波长范围380 ~ 300nm的光波长的透射率为5%以下。由于这种性能，在满足特别是在可见光区的高透明性的同时还能满足在紫外线区的高遮蔽性。要注意的是，与复合微粒的折射率大致相同，系指复合微粒与介质的折射率之差在 ± 0.1 以内，较好在 ± 0.05 以内。

这样的通过紫外线可见光分光分析的评价具体地进行如下。

把复合微粒添加悬浮于有与本发明复合微粒的折射率大致相同的折射率的介质中，配制任意浓度的复合微粒悬浮液。为了使悬浮液变得均匀，在进行搅拌的同时用超声波分散器等使复合微粒充分分散。配备光路长1mm的光学池并使其中充满悬浮液。光学池是对紫外线和可见光不吸收或散射的，可以用诸如石英池等。用紫外线可见光分光光度计测定透过此光学池的光的透射率。此时，在同等的光学池中只充满复合微粒悬浮前的介质，用来作为对照，进行背景去除。

此外，本发明的复合微粒是实质上没有催化活性能力的，这一点可以诸如确认如下。把复合微粒以1%（重量）分散在白色凡士林中，此分散物用紫外线光源（Spectroline公司制，ENB - 260 C/J）以中心波长312nm的紫外线照射60分钟，确认白色凡士林是否变色。在因催化活

地确认。

因此，本说明书中“实质上不具有催化活性的复合微粒”系指抑制催化活性达到了实用上没有催化活性问题这样的程度的复合微粒，例如，系指用这样的方法不能确认凡士林变色者。

5 6. 化妆品

本发明的化妆品中，除所述紫外线遮蔽性复合微粒和紫外线遮蔽性复合微粒的油分散体外，必要时还可以适当配入化妆品中通常使用的其它成分，兹列举如下。

10 (1) 滑石、高岭土、绢云母、白云母、金云母、红云母、黑云母、合成氟金云母、蛭石、碳酸镁、碳酸钙、硅藻土、硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝、硅酸钡、硫酸钡、硅酸锶、钨酸金属盐、硅石、羟磷灰石、沸石、氮化硼、陶瓷粉等无机粉末。

15 (2) 尼龙粉、聚乙烯粉、聚苯乙烯粉、苯并胍胺树脂粉、聚四氟乙烯粉、二苯乙烯-苯聚合物粉、环氧树脂粉、丙烯酸树脂粉、微晶型纤维素等有机粉末。

20 (3) 氧化钛、氧化锌等无机白色颜料；氧化铁（铁丹）、钛酸铁等无机红色颜料； γ 氧化铁等无机褐色颜料；黄氧化铁、黄土等无机黄色颜料；黑氧化铁、碳黑等无机黑色颜料；锰紫、钴紫等无机紫色颜料；氧化铬、氢氧化铬、钛酸钴等无机绿色颜料；群青、紺青等无机青色颜料；氧化钛被覆云母、氧化铁被覆氧氟钛、氧氟钛、氧化钛被覆滑石、鱼鳞箔、着色氧化钛被覆云母等珍珠颜料；铝粉、铜粉等金属粉末颜料。

25 (4) 红色 201 号、红色 202 号、红色 204 号、红色 205 号、红色 220 号、红色 226 号、红色 228 号、红色 405 号、橙色 203 号、橙色 204 号、黄色 205 号、黄色 401 号和青色 404 号等有机颜料；红色 3 号、红色 104 号、红色 106 号、红色 277 号、红色 230 号之（1）、红色 230 号之（2）、红色 401 号、红色 505 号、橙色 205 号、黄色 4 号、黄色 5 号、黄色 202 号之（1）、黄色 202 号之（2）、黄色 203 号、绿色 3 号和青色 1 号的钴、钡或铝色淀等有机颜料。

30 (5) 叶绿素、 β -叶红素等天然色素。

(6) 角鲨烷、石蜡、液体石蜡、凡士林、微晶蜡、地蜡、纯地蜡、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、异硬脂酸、鲸蜡醇、十六烷醇、油醇、2-乙基己酸鲸蜡酯、棕榈酸 2-乙基己酯、肉豆蔻酸 2-辛基十二

醇、2-乙基己酸鲸蜡酯、棕榈酸2-乙基己酯、肉豆蔻酸2-辛基十二烷酯、二(2-乙基己酸)新戊二醇酯、三(2-乙基己酸)甘油酯、油酸2-辛基十二烷酯、肉豆蔻酸异丙酯、三(异硬脂酸)甘油酯、三(椰子油脂肪酸)甘油酯、橄榄油、鳄梨油、山茶油、Jojoba、蜂蜡、

5 鲸蜡、巴西棕榈蜡、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、貂油、羊毛脂等各种烃类、高级脂肪酸类、油脂类、酯类、高级醇类、蜡类、挥发性硅油或不挥发性硅油等硅油类。

(7) 下列紫外线吸收剂等紫外线防护剂,必要时也可以适当配合:

1) 苯甲酸衍生物

10 对氨基苯甲酸(PABA)、单PABA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、N,N-二甲基PABA戊酯、N,N-二甲基PABA辛酯等,

2) 氨基酸衍生物

15 N-乙酰基氨基酸高薄荷酯等,

3) 水杨酸衍生物

水杨酸戊酯、水杨酸薄荷酯、水杨酸高薄荷酯、水杨酸辛酯、水杨酸苯酯、水杨酸苜酯、水杨酸对异丙醇苯酯等,

4) 肉桂酸衍生物

20 肉桂酸辛酯、4-异丙基肉桂酸乙酯、2,5-二异丙基肉桂酸甲酯、2,4-二异丙基肉桂酸乙酯、2,4-二异丙基肉桂酸甲酯、对甲氧基肉桂酸丙酯、对甲氧基肉桂酸异丙酯、对甲氧基肉桂酸异戊酯、对甲氧基肉桂酸辛酯(对甲氧基肉桂酸2-乙基己酯)、对甲氧基肉桂酸2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸环己酯、 α -氟基- β -苯基肉桂酸乙酯、 α -氟基- β -苯基肉桂酸2-乙基己酯、单2-乙基己酰-二对甲氧基肉桂酸甘油酯等,

25

5) 二苯酮衍生物

2,4-二羟基二苯酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯酮、2,2',4,4'-四羟基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸盐、4-苯基二苯酮、4'-苯基二苯酮-2-羧酸-2-乙基己酯、2-羟基-4-正辛氧基二苯酮、4

30

- 羟基-羟基二苯酮等,

6) 其它紫外线吸收剂

3 - (4'-甲基亚苈基) - d, 1 - 樟脑、3 - 亚苈基 - d, 1 - 樟脑、
 尿刊酸、尿刊酸乙酯、2 - 苯基 - 5 - 甲基苯并噁唑、2 - (2'-羟基
 5 - 5'-甲基苯基) 苯并三唑、2 - (2'-羟基 - 5'-叔辛基苯基) 苯并
 三唑、二苯肼、二茴香酰甲烷、4 - 甲氧基 - 4'-叔丁基二苯甲酰甲烷、
 5 - (3,3'-二甲基 - 2 - 亚降冰片基) - 3 - 戊 - 2 - 酮、1 - (3,4
 - 二甲氧基苯基) - 4,4'-二甲基 - 1,3 - 戊二酮等。

(8) 此外, 必要时也可以配入表面活性剂

10 作为这样的表面活性剂, 可以列举聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪
 酸酯、聚氧乙烯缩水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、
 聚氧乙烯硬化蓖麻油烷基硫酸酯、聚氧乙烯烷基硫酸酯、烷基磷酸酯、
 聚氧乙烯烷基磷酸酯、脂肪酸碱金属盐、缩水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油
 脂肪酸酯、聚醚改性聚硅氧烷等聚硅氧烷类活性剂等。

15 (9) 此外, 必要时也可以适当配合水溶性多元醇。

作为这样的水溶性多元醇, 可以列举分子内含有 2 个以上羟基的水
 溶性多元醇, 例如, 乙二醇、丙二醇、1,3 - 丁二醇、1,4 - 丁二醇、
 二聚丙二醇、甘油和二聚甘油、三聚甘油、四聚甘油等聚甘油、葡萄糖、
 麦芽糖、麦芽糖醇、蔗糖、果糖、木糖、山梨糖醇、麦芽三糖、苏糖醇、
 20 赤藓醇、淀粉分解还原醇等。

(10) 此外, 还可以适当配合赖氨酸、精氨酸等氨基酸类; 乳酸、
 柠檬酸、琥珀酸、乙醇酸等有机酸类以及这些的有机酸盐类; 醇酸树脂、
 尿素树脂等树脂类; 樟脑、柠檬酸三丁酯等增塑剂类; α - 生育酚等抗
 氧剂; 对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸甲酯等防腐剂; 矢车菊、药蜀
 25 葵、小连翘等的植物提取物; 视黄醇、尿囊素等药效剂; 苍耳胶、角叉
 菜胶等增粘剂; 其它香料等。

本发明的紫外线遮蔽性复合微粒在化妆品中的配合量, 因此化妆品的
 种类而异, 较好的是 0.01 ~ 50 % (重量)、更好的是 0.05 ~ 40 % (重
 量)、尤其好的是 0.1 ~ 30 % (重量)。未达到此范围时不能充分发挥
 30 紫外线遮蔽效果, 而若超出此范围则会损害作为化妆品的手感。此外,
 本发明的紫外线遮蔽性复合微粒的分散油剂用于化妆品中时的配合量,
 要确定得使之满足上述分散油剂中含有的上述紫外线遮蔽性复合微粒在

化妆品中的配合量。

本发明的化妆品可以按常法以种种形态使用，其形态没有特别限制，但可以作为化妆水、乳液、霜剂、软膏、气雾剂化妆品、粉末状底色料（powdery foundations）、眼影粉、乳化型底色料、口红等化妆用
5 化妆品、护发用化妆品、皮肤洗净剂等使用。

此外，本发明的化妆品用 The Optometrics Group 公司制 SPF - 290 分析仪测定 SPF 时，其值在 8 以上，皮肤涂布前后用色差计测定 JIS Z 8729 - 1980 中定义的 ΔE^*ab 时其值较好的是 3 以下。

以下列举本发明的实施例，以更详细地说明本发明，但本发明不受
10 这些实施例限定。

实施例 1

二氧化硅溶胶（日产化学工业公司制，ST - C， SiO_2 浓度 20.5 %（重量））268.3g、氧化钛超微粒（Tayca 公司制 MT - 500SA，金红石型）50g 和水混合，配成 1L，作为原料液。（即，该原料液中 SiO_2
15 和 TiO_2 的浓度分别为 0.92mol/L 和 0.63mol/L，该原料液含有约 10.5 %（重量）的微粒混合物。）

配制的原料液用匀化器（特殊机化公司制 T. K.- ROBOMICS）以 12000 rpm 进行 90 分钟前处理后，边以 7000 rpm 搅拌边用 Dynamill（Willy A Bachofen AG 制 KDL - PILOT）以桨转速 3600 rpm、溶液：
20 介质 = 600ml : 1200ml 进行 8 分钟 \times 3 次的分散处理，生成 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的分散液。

上述分散液 190.5g 用旋转蒸发器进行水拔顶处理，浓缩至约 3 倍之后，边用匀化器搅拌边滴加、分散到乙醇 2000g 中。

这种分散液边用搅拌器搅拌滴加、混合噁唑啉改性聚硅氧烷（花王
25 公司制 OS 96 - 20）3.0g 溶解于乙醇 900.0g 中形成的溶液，进行 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的被覆处理。

这种分散液用旋转蒸发器于 75 $^\circ\text{C}$ 进行乙醇和水的拔顶处理，浓缩至约 5 倍。

这种分散液边搅拌边滴加混合硅油（Toray-Dow Corning 公司制
30 SH244，折射率 1.39）400.0g，然后用旋转蒸发器于 80 $^\circ\text{C}$ 进行乙醇和水的拔顶处理。

这种分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散之后，再用旋转

蒸发器于 80 °C 进行乙醇、水和硅油的拔顶处理，使复合微粒转相、分散于硅油中，得到复合微粒分散硅油（复合微粒 10 %（重量））。

5 TiO₂/SiO₂ 复合微粒的分散液用激光多普勒型粒径测定仪（大冢电子公司制 DLS - 700）进行被覆处理后复合微粒的粒径测定时，平均粒径（按体积计）是约 0.3μm。

被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断面，结果发现，TiO₂ 超微粒（平均粒径 0.03μm）和 SiO₂ 超微粒（平均粒径 0.01μm）以均匀地分散、固定的形式存在。即，这种微粒是 TiO₂（带隙能约 3.3eV，折射率约 2.71）和 SiO₂（带隙能约 6.2eV，折射率约 1.46）组成的 TiO₂/SiO₂ 复合微粒。

10 上述复合微粒中（除聚硅氧烷被覆层外）各微粒的比例是 TiO₂ 和 SiO₂ 的微粒密度分别为 3.84g/cm³、2.27g/cm³，从原料液的组成比计算，分别为 35.0 %（体积）、65.0 %（体积）。从各微粒的体积比得知上述复合微粒的折射率为约 1.90。

15 被覆处理后的复合微粒分散在白色凡士林（和光纯药公司制）中，使得在白色凡士林与复合微粒的混合物中 TiO₂ 达到其 1 %（重量）的量。用紫外线光源（Spectroline 公司制 ENB - 260 C/J）以中心波长 312nm 的光对此分散液照射 60 分钟时，没有观察到白色凡士林变色，表明所得到的复合微粒的催化活性受到了抑制。要说明的是，被覆处理后的复合微粒用干式粉碎磨（IKA 公司制；A10）处理，同样地进行测试，也没有观察到白色凡士林变色，表明研磨处理的复合微粒的催化活性受到了抑制。

20 所得到的复合微粒分散硅油 0.1g 中添加硅油 9.9g 稀释、分散后，此分散液的光透射率用紫外/可见分光光度计（岛津制作所公司制 UV - 160A）以光程长 1mm 的样品池测定。结果表示在第 1 图中。

25 此图显示，波长 320nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5 % 以下，同时，400nm 处达到 40 %，800nm 处达到 84 %，波长 400 ~ 800nm 的整个可见光区域中光透射率达到高值，表明所生成的复合微粒有可见光区中的高透明性和紫外线区中的高遮蔽性。

30 实施例 2

同实施例 1 一样，进行 TiO₂/SiO₂ 复合微粒的生成、分散液的浓缩、然后浓缩分散液向乙醇中的分散。

生成的分散液用旋转蒸发器于 75 °C 进行乙醇和水的拔顶处理，浓缩到约 5 倍后，边用匀化器搅拌边滴加、分散到异丙醇 1600g 中。

这种分散液边用匀化器搅拌边滴加、混合氨基改性聚硅氧烷（东芝 Silicone 公司制 XF 42 - B 0819，分子量 10000，氨基当量 1600）3.0g 溶解在异丙醇 900.0g 中的溶液，进行 TiO₂/SiO₂ 复合微粒的被覆处理。

这种分散液用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、异丙醇和水的拔顶处理，浓缩至约 5 倍。

这种分散液边搅拌边滴加硅油（同实施例 1）400.0g，混合后用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、异丙醇和水的拔顶处理。

这种分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散后，再用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、异丙醇、水和硅油的拔顶处理，使复合微粒转相、分散于硅油中，得到复合微粒分散硅油（复合微粒 20 %（重量））。

TiO₂/SiO₂ 复合微粒的分散液用激光多普勒型粒径测定仪（大冢电子公司制 DLS - 700）进行被覆处理后复合微粒的粒径测定时，平均粒径（按体积计）为约 0.3 μm。

被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断面的结果，表明 TiO₂ 超微粒（平均粒径 0.03 μm）和 SiO₂ 超微粒（平均粒径 0.01 μm）以均匀地分散、固定的形式存在。即，这种微粒是 TiO₂（带隙能约 3.3eV，折射率约 2.71）和 SiO₂（带隙能约 6.2eV，折射率约 1.46）组成的 TiO₂/SiO₂ 复合微粒。

上述复合微粒中（除聚硅氧烷被覆层外）各微粒的比例是 TiO₂ 和 SiO₂ 的微粒密度分别为 3.84g/cm³、2.27g/cm³，从原料液的组成比计算时分别为 35.0 %（体积）、65.0 %（体积）。从各微粒的体积比得知，上述复合微粒的折射率为约 1.90。

被覆处理后的复合微粒分散在白色凡士林（同实施例 1）中，使白色凡士林与复合微粒的混合物中 TiO₂ 达到其 1 %（重量）的量。进行同实施例 1 一样的试验。其结果，未观察到白色凡士林变色，表明所得到的复合微粒的催化活性受到了抑制。

向所得到的复合微粒分散硅油 0.05g 中添加硅油 9.95g，稀释、分散后，用同实施例 1 一样的方法测定光透射率。结果表示在第 2 图中。

此图显示，波长 320nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5 % 以下，同时，400nm 处为 41 %、800nm 处为 82 %，波长 400 ~ 800nm

的整个可见光区域中光透射率达到高值，表明所生成的复合微粒有可见光区中的高透明性和紫外线区中的高遮蔽性。

实施例 3

5 二氧化硅溶胶(日产化学工业公司制 ST - C, SiO_2 浓度 20.5 % (重量)) 268.3g、氧化铁超微粒 (Tayca 公司制 MT - 600SA, 金红石型) 50.0g 和水混合, 配成 1L, 作为原料液。(即, 该原料液中 SiO_2 和 TiO_2 的浓度分别为 0.92mol/L 和 0.63mol/L, 该原料液含有约 10.5 % (重量) 的微粒混合物。)

10 此原料液同实施例 1 一样进行分散处理, 得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的分散液后, 同实施例 1 一样进行分散液的浓缩、然后浓缩分散液向乙醇中的分散。

此分散液边用匀化器搅拌边滴加、混合噁唑啉改性聚硅氧烷 (花王公司制 OS 96 - 20) 3.0g 溶解在乙醇 900.0g 中的溶液, 进行 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的被覆处理。

15 此分散液用旋转蒸发器于 75 °C 进行乙醇和水的拔顶处理, 浓缩至约 5 倍。

此分散液边搅拌边滴加、混合硅油 (同实施例 1) 400.0g 后, 用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、异丙醇和水的拔顶处理。

20 此分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散后, 再用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、异丙醇、水和硅油的拔顶处理, 使复合微粒转相、分散于硅油中, 得到复合微粒分散硅油 (复合微粒 20 % (重量))。

这种复合微粒分散硅油用捏和机 (入江商会公司制 PNV - 1H) 于 130 °C 充分干燥, 得到复合微粒粉末。

25 得到的复合微粒粉末用反向喷射式粉碎机 (细川 Micron 公司制 1000 AFG) 粉碎, 得到复合微粒。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒用激光多普勒型粒径测定仪 (大冢电子公司制 DLS - 700) 进行被覆处理后的复合微粒的粒径测定时, 平均粒径 (按体积计) 为约 0.3 μm 。

30 被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断面的结果, 显示 TiO_2 超微粒 (平均粒径 0.05 μm) 和 SiO_2 超微粒 (平均粒径 0.01 μm) 以均匀地分散、固定的形式存在。即, 这种微粒是 TiO_2 (带隙能约 3.3eV, 折射率约 2.71) 和 SiO_2 (带隙能约 6.2eV, 折射率

约 1.46) 组成的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒。

上述复合微粒中(除聚硅氧烷被覆层外)各微粒的比例是 TiO_2 和 SiO_2 的微粒密度分别为 $3.84\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ ，从原料液的组成比计算时分别为 35.0 % (体积)、65.0 % (体积)。从各微粒的体积比得知，上述
5 复合微粒的折射率为约 1.90。

被覆处理后的复合微粒分散在白色凡士林(同实施例 1)中，使白色凡士林与复合微粒的混合物中 TiO_2 达到其 1 % (重量) 的量。进行同实施例 1 一样的试验。其结果，没有观察到白色凡士林变色，表明所得到的复合微粒的催化活性受到了抑制。

10 所得到的复合微粒 0.01g 中加硅油 9.99g，稀释、分散后，用同实施例 1 一样的方法测定光透射率。结果表示在第 3 图中。

此图显示，波长 305nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5 % 以下，同时，400nm 处为 39 %、800nm 处为 83 %，且波长 400 ~ 800nm 的整个可见光区域中光透射率达到了高值，表明所生成复合微粒有可见
15 光区域中的高透明性和紫外光区域中的高遮蔽性。

实施例 4

二氧化硅溶胶(日产化学工业公司制 ST - C， SiO_2 浓度 20.5 % (重量)) 61.0g、氧化锌超微粒(堺化学公司制微细锌华) 87.5g 和水混合，配成 1L，作为原料液。(即，该原料液中 SiO_2 和 ZnO 的浓度分别为
20 0.21mol/L 和 1.08mol/L，该原料液含有约 10 % (重量) 的微粒混合物。)

此原料液同实施例 1 一样进行分散处理，得到 ZnO/SiO_2 复合微粒的分散液。

上述分散液 200g 用旋转蒸发器进行水拔顶处理，浓缩至约 3 倍后，边用匀化器搅拌边滴加、分散到乙醇 2000g 中，进一步用超声波分散器
25 分散 60 分钟。

此分散液边用匀化器搅拌、边滴加、混合噁唑啉改性聚硅氧烷(花王公司制 OS 96 - 20) 3.0g 溶解在乙醇 900.0g 中的溶液，进行 ZnO/SiO_2 复合微粒的被覆处理。

此分散液用旋转蒸发器于 75 °C 进行乙醇和水的拔顶处理，浓缩至约
30 5 倍。

此分散液边搅拌边滴加、混合硅油(Toray-Dow Corning 公司制 SH 244，折射率 1.39) 400.0g 后，用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇和水的拔

顶处理。

这种分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散后，再用旋转蒸发器于 80 ℃ 进行乙醇、水和硅油的拔顶处理，使复合微粒转相、分散于硅油中，得到复合微粒分散硅油（复合微粒 10 %（重量））。

- 5 ZnO/SiO₂ 复合微粒的分散液用激光多普勒型粒径测定仪（大冢电子公司制 DLS - 700）进行被覆处理后复合微粒的粒径测定时，平均粒径（按体积计）是约 0.3μm。

被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断面的结果，表明 ZnO 微粒（平均粒径约 0.1μm）和 SiO₂ 超微粒（平均粒径 10 0.01μm）是以均匀地分散、固定的形式存在的。即，这种微粒是 ZnO（带隙能约 3.2eV，折射率约 1.99）和 SiO₂（带隙能约 6.2eV，折射率约 1.46）组成的 ZnO/SiO₂ 复合微粒。

上述复合微粒中（除聚硅氧烷被覆层外）各微粒的比例是 ZnO 和 SiO₂ 的微粒密度分别为 5.78g/cm³、2.27g/cm³，从原料液的组成比计算时分别为 15 73.3 %（体积）、26.7 %（体积）。从各微粒的体积比得知，上述复合微粒的折射率是约 1.85。

被覆处理后的复合微粒分散在白色凡士林（同实施例 1）中，使白色凡士林与复合微粒的混合物中 ZnO 达到其 1 %（重量）的量，进行同实施例 1 一样的试验。其结果，没有观察到白色凡士林变色，表明所得 20 到的复合微粒的催化活性受到了抑制。

所得到的复合微粒分散硅油 0.14g 中添加硅油 9.86g，稀释、分散后，用同实施例 1 一样的方法测定光透射率。结果表示在第 4 图中。

此图显示，波长 320nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5 % 以下，同时，400nm 处达到 22 %、800nm 处达到 89 % 且波长 400 - 25 800nm 的整个可见光区域中光透射率达到高值，表明生成的复合微粒有可见光区域中的高透明性和紫外光区域中的高遮蔽性。

实施例 5

二氧化硅溶胶（日产化学工业公司制 ST - C，SiO₂ 浓度 20.5 %（重量））61.0g、氧化钛超微粒（石原产业公司制 TTO - 51(A)，金红石 30 型）12.5g、氧化锌微粒（堺化学公司制微细锌华）75.0g 和水混合，配成 1L，作为原料液。（即，该原料液中 SiO₂、TiO₂ 和 ZnO 的浓度分别为 0.21mol/L、0.16mol/L 和 0.92mol/L，该原料液含有约 10 %（重量）

的微粒混合物。)

此原料液同实施例 1 一样进行分散处理, 得到 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 复合微粒的分散液。

上述分散液 200g 用旋转蒸发器进行水的拔顶处理, 浓缩至约 3 倍后, 边用匀化器搅拌边滴加、分散于乙醇 2000g 中, 进一步用超声波分散器分散 60 分钟。

此分散液边用匀化器搅拌边滴加、混合噁唑啉改性聚硅氧烷 (花王公司制 OS 96 - 20) 3.0g 溶解于乙醇 900.0g 的溶液, 进行 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 复合微粒的被覆处理。

此分散液用旋转蒸发器于 75 °C 进行乙醇和水的拔顶处理, 浓缩至约 5 倍。

此分散液边搅拌边滴加、混合硅油 (Toray-Dow Corning 公司制 SH 244, 折射率 1.39) 400.0g 之后, 用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇和水的拔顶处理。

此分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散之后, 再用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、水和硅油的拔顶处理, 使复合微粒转相、分散于硅油中, 得到复合微粒分散硅油 (复合微粒 25 % (重量))。

$\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 复合微粒的分散液用激光多普勒型粒径测定仪 (大冢电子公司制 DLS - 700) 进行被覆处理后复合微粒的粒径测定时, 平均粒径 (按体积计) 是约 0.2 μm 。

被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断面的结果表明, TiO_2 超微粒 (平均粒径 0.01 μm)、 ZnO 微粒 (平均粒径约 0.1 μm) 和 SiO_2 超微粒 (平均粒径 0.01 μm) 是以均匀地分散、固定的形式存在的。即, 这种微粒是 TiO_2 (带隙能约 3.3eV, 折射率约 2.71)、 ZnO (带隙能约 3.2eV, 折射率约 1.99) 和 SiO_2 (带隙能约 6.2eV, 折射率约 1.46) 组成的 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 复合微粒。

上述复合微粒中 (除聚硅氧烷被覆层外) 各微粒的比例是, TiO_2 、 ZnO 和 SiO_2 的微粒密度分别为 3.84g/cm³、5.78g/cm³、2.27g/cm³, 从原料液的组成比计算时分别为 15.0 % (体积)、59.7 % (体积)、25.3 % (体积)。从各微粒的体积比得知, 上述复合微粒的折射率为约 1.96。

被覆处理后的复合微粒分散于白色凡士林 (同实施例 1) 中, 使白色凡士林与复合微粒的混合物中 TiO_2 与 ZnO 合计达到其 1 % (重量) 的

量, 进行与实施例 1 一样的试验。其结果, 没有观察到白色凡士林变色, 表明所得到的复合微粒的催化活性受到了抑制。

所得到的复合微粒分散硅油 0.056g 中添加硅油 9.944g、稀释、分散后, 用同实施例 1 一样的方法测定光透射率。结果表示在第 5 图中。

- 5 此图显示, 波长 315nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5 % 以下, 同时, 400nm 处为 21 %、800nm 处为 80 % 且波长 400 ~ 800nm 的整个可见光区域中光透射率达到高值, 表明所生成的复合微粒有可见光区域中的高透明性和紫外光区域中的高遮蔽性。

实施例 6

- 10 二氧化硅溶胶(日产化学工业公司制 ST - C, SiO₂ 浓度 20.5 % (重量)) 61.0g、氧化钛超微粒(石原产业公司制 TTO - 51(A), 金红石型) 12.5g、氧化锌微粒(花王公司制 FZN) 75.0g 和水混合, 配成 1L, 作为原料液。(即, 该原料液中 SiO₂、TiO₂ 和 ZnO 的浓度分别为 0.21mol/L、0.16mol/L 和 0.92mol/L, 该原料液含有约 10 % (重量) 的
- 15 微粒混合物。)

同实施例 5 一样进行 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒的生成、分散液的浓缩、然后浓缩分散液向乙醇中的分散。

- 20 此分散液边用匀化器搅拌边滴加、混合噁唑啉改性聚硅氧烷(花王公司制 OS 96 - 20) 3.0g 溶解在乙醇 900.0g 中的溶液, 进行 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒的被覆处理。

此分散液用旋转蒸发器于 75 °C 进行乙醇和水的拨顶处理, 浓缩到约 5 倍。

- 25 此分散液边搅拌边滴加、混合硅油(Toray-Dow Corning 公司制 SH 244, 折射率 1.39) 400.0g 之后, 用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇和水的拨顶处理。

此分散液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散后, 再用旋转蒸发器于 80 °C 进行乙醇、水和硅油的拨顶处理, 使复合微粒转相、分散于硅油中, 得到复合微粒分散硅油(复合微粒 25 % (重量))。

- 30 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒的分散液用激光多普勒型粒径测定仪(大冢电子公司制 DLS - 700) 进行被覆处理后复合微粒的粒径测定时, 平均粒径(按体积计)是约 0.2μm。

被覆处理后的复合微粒用透射型电子显微镜以超薄切片法观察其断

面的结果,表明 TiO₂ 超微粒(平均粒径 0.01μm)、ZnO 微粒(平均粒径约 0.1μm)和 SiO₂ 超微粒(平均粒径 0.01μm)是以均匀地分散、固定的形式存在的。即,这种微粒是 TiO₂(带隙能约 3.3eV,折射率约 2.71)、ZnO(带隙能约 3.2eV,折射率约 1.99)和 SiO₂(带隙能约 6.2eV,折射率约 1.46)组成的 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒。

上述复合微粒中(除聚硅氧烷被覆层外)各微粒的比例是, TiO₂、ZnO 和 SiO₂ 的微粒密度分别为 3.84g/cm³、5.78g/cm³、2.27g/cm³,从原料液的组成比计算时分别为 15.0%(体积)、59.7%(体积)、25.3%(体积)。从各微粒的体积比得知,上述复合微粒的折射率为约 1.96。

10 被覆处理后的复合微粒分散在白色凡士林(同实施例 1)中,使白色凡士林与复合微粒的混合物中 TiO₂ 与 ZnO 合计达到其 1%(重量)的量,进行同实施例 1 一样的试验。其结果,没有观察到白色凡士林变色,表明所得到的复合微粒的催化活性受到了抑制。

所得到的复合微粒分散硅油 0.056g 中添加硅油 9.944g、稀释、分散 15 后,用同实施例 1 一样的方法测定光透射率。结果表示在第 6 图中。

此图显示,波长 320nm 以下的紫外线 B 和 C 区域中光透射率达到 5% 以下,同时,400nm 处为 28%、800nm 处为 86% 且波长 400~800nm 的整个可见光区域中光透射率达到高值,表明所生成的复合微粒有可见光区域中的高透明性和紫外光区域中的高遮蔽性。

20 比较例

用与实施例 6 同样的原料和组成配制原料液,此原料液进行同实施例 1 一样的分散处理,得到 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒的分散液。然后,同实施例 5 一样进行 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒分散液的浓缩,随后进行浓缩分散液向乙醇中的分散。

25 此分散液边用匀化器搅拌边滴加、混合没有溶解噁唑啉改性聚硅氧烷(同实施例 6)的乙醇 900.0g,未进行 TiO₂/ZnO/SiO₂ 复合微粒的疏水处理,此混合液用旋转蒸发器于 75℃ 进行乙醇和水的拔顶处理,浓缩至约 5 倍。

30 此混合液边搅拌边滴加、混合硅油(同实施例 6) 400.0g 后,用旋转蒸发器于 80℃ 进行乙醇和水的拔顶处理。

此混合液用匀化器以 9000 rpm 进行 15 分钟分散后,再用旋转蒸发器于 80℃ 进行乙醇、水和硅油的拔顶处理,使复合微粒转相、分散于硅

油中，但由于复合微粒未进行疏水处理，因而这种复合微粒不分散于硅油中，而是凝聚、沉降。

5 这种凝聚、沉降的微粒分散于白色凡士林（同实施例 1）中，使其与白色凡士林的混合物中 TiO_2 与 ZnO 合计达到其 1%（重量）的量，进行同实施例 1 一样的试验。其结果，白色凡士林变成茶色，表明所得到的微粒的催化活性没有受到抑制。这是由于微粒未进行疏水处理，即微粒表面上没有用噁唑啉改性聚硅氧烷形成被覆层，从而微粒的催化活性没有受到抑制的缘故。

产业上利用的可能性

10 本发明的复合微粒，若分散于液体或固体的介质中，则显示出在可见光区域中高的光透射率，而且在紫外线区域中表现出子粒的吸收和散射能力从而实现高的遮蔽性。此外，虽然催化活性高的子粒存在于复合微粒的内部和表面，但由于由于子粒和母粒组成的超微粒凝聚复合体表面有特定的聚硅氧烷被覆，因而子粒所具有的催化活性实质上不会使周围
15 介质等恶化，此外，复合微粒表面的聚硅氧烷被覆也赋予介质中复合微粒的分散稳定性。即，本发明的复合微粒有这样的特征：通过使具有紫外线遮蔽能力的超微粒形成复合微粒和用特定的聚硅氧烷被覆复合微粒表面，使之实质上没有催化活性，稳定地显示可见光区域中的高透明性和紫外线区域中的高遮蔽性等超微粒光学性质，而且处于容易操作的微粒
20 粒径。此外，本发明的复合微粒，由于实施了特定聚硅氧烷的被覆处理，因而即使配合于油基化妆品中也能均匀且稳定地分散，而且不会发生化妆品基剂的恶化。当这种复合微粒配合于化妆品中时，该化妆品平滑性良好、皮肤上的伸展性优异、实质上无不均匀性，同时透明性优异、无不自然的皮肤泛白，有高的紫外线遮蔽效果，且安全性、稳定性高。此
25 外，本发明的复合微粒由于透明性优异，因而不损害化妆品的色彩，而且化妆品中配合量的自由度高。

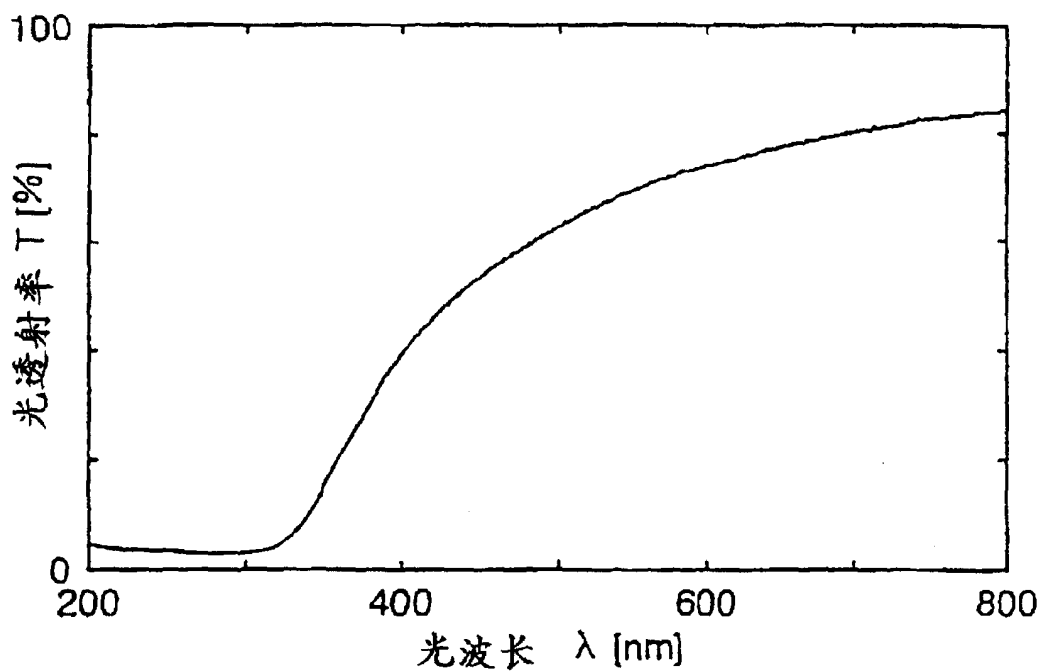


图 1

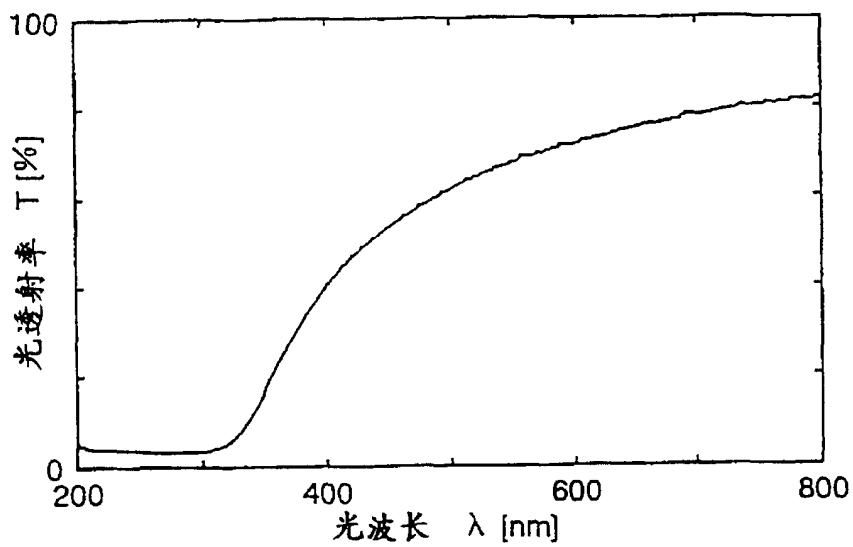


图 2

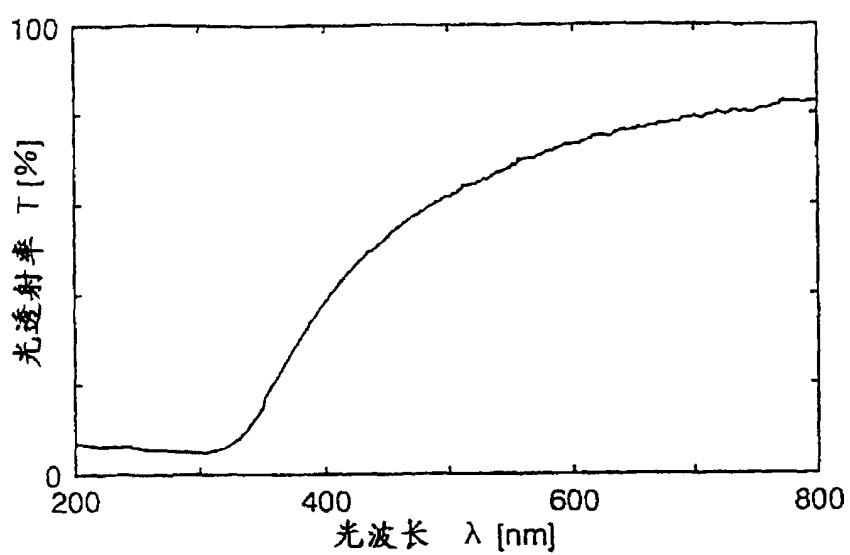


图 3

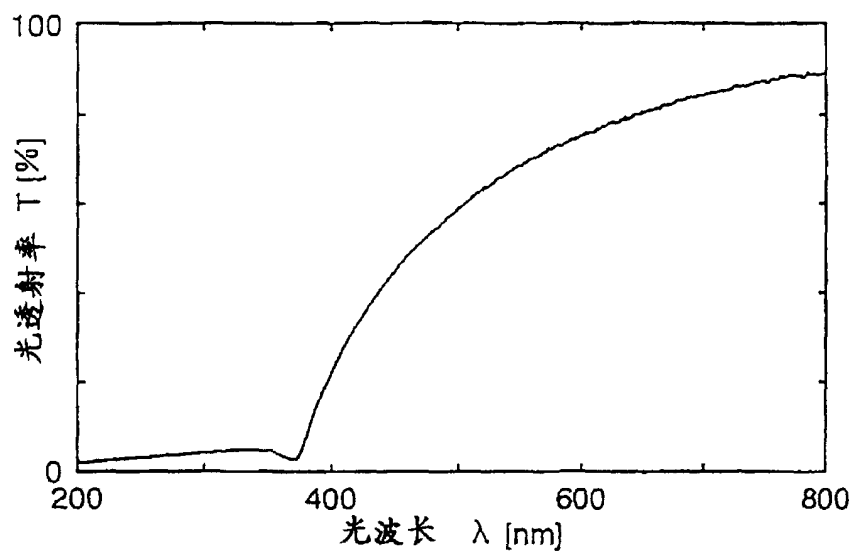


图 4

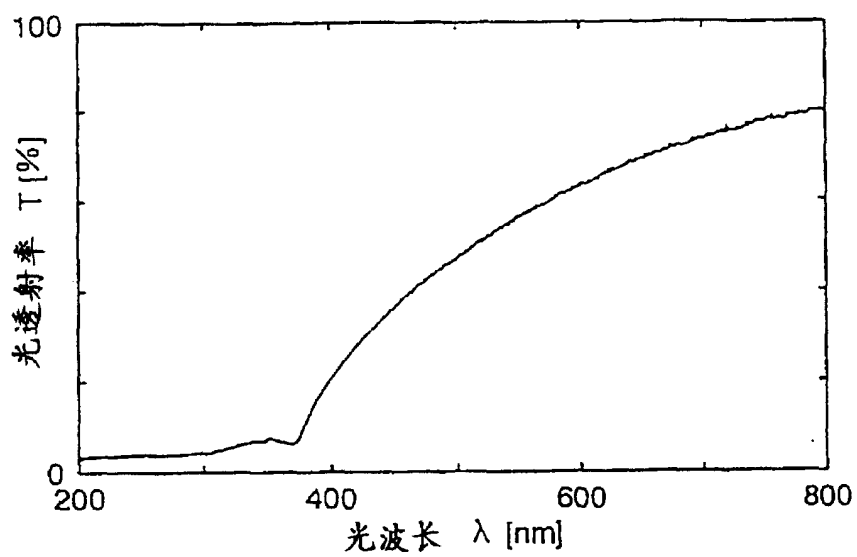


图 5

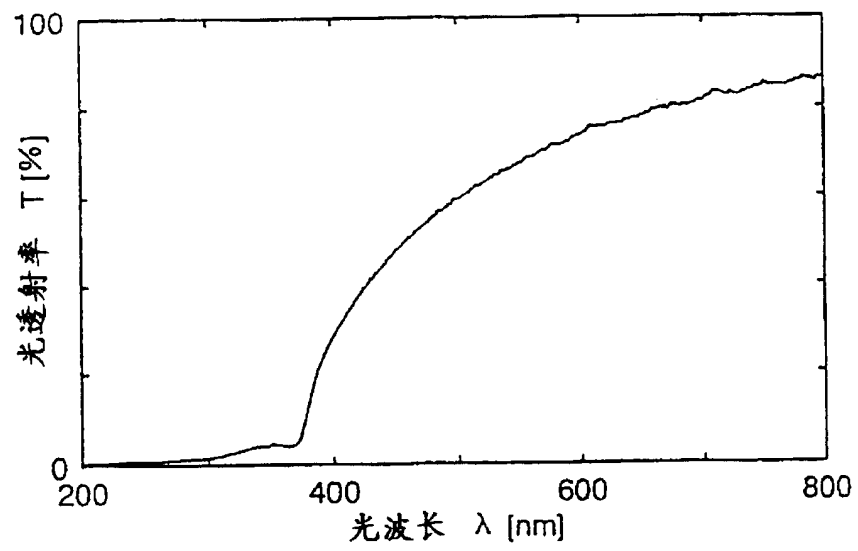


图 6