

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480007809.1

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100513317C

[22] 申请日 2004.3.26

[21] 申请号 200480007809.1

[30] 优先权

[32] 2003.3.27 [33] JP [31] 89081/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/004268 2004.3.26

[87] 国际公布 WO2004/085315 日 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.22

[73] 专利权人 株式会社资生堂

地址 日本东京都

[72] 发明人 盐庄一郎

[56] 参考文献

JP 2001114519A 2001.4.24

JP 2196029A 1990.8.2

CN 1296917A 2001.5.30

CN 1167085A 1997.12.10

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田 欣

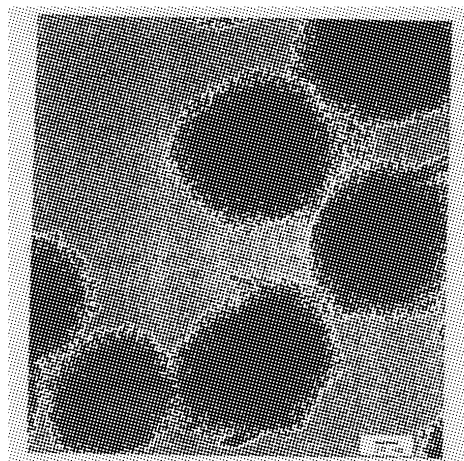
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

多孔氧化钛粉体及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种具有优异的紫外线防御能力、使用性、透明性的氧化钛粉体及其制造方法。提供一种多孔氧化钛粉体，其是一次粒子积聚形成的平均粒径为 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面积为 $250 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛粉体。通过在脂肪醇和/或具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用酸加热处理可以得到多孔氧化钛粉体。优选氧化钛一次粒子的平均粒径为 $1 \sim 50\text{nm}$ ，粉体的长径与短径比为 0.75 或其以上的大致球状。



1.一种多孔氧化钛粉体，是氧化钛一次粒子积聚形成的平均粒径为 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 的多孔氧化钛粉体，其特征在于，其比表面积为 $250 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ，通过在脂肪醇和/或具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用硫酸、硝酸、盐酸的任一种酸加热处理来制备。

2.如权利要求1所述的多孔氧化钛粉体，其特征在于，氧化钛一次粒子的平均粒径为 $1 \sim 50\text{nm}$ 。

3.如权利要求1或2所述的多孔氧化钛粉体，其特征在于，是粉体的长径与短径比为0.75或其以上的大致球状的粉体。

4.如权利要求1~4的任一项所述的多孔氧化钛粉体，其特征在于，晶型为金红石型。

5.如权利要求1~4的任一项所述的多孔氧化钛粉体，其特征在于，晶型为锐钛矿型。

6.一种多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，在脂肪醇和/或具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用硫酸、硝酸、盐酸的任一种酸加热处理。

7.如权利要求6所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，在脂肪醇的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用硫酸、硝酸、盐酸的任一种酸加热处理。

8.如权利要求6所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，在脂肪醇和具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用硫酸、硝酸、盐酸的任一种酸加热处理。

9.如权利要求6~8的任一项所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，脂肪醇为多元醇。

10.如权利要求9所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，多元醇为选自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、赤

藓醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇、麦芽糖醇中的1种或2种或2种以上。

11.如权利要求6所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，在具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用酸加热处理。

12.如权利要求8~11的任一项所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，具有羧基或羰基的物质为脂肪族羧酸或其衍生物。

13.如权利要求11所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，具有羧基或羰基的物质为醋酸。

14.如权利要求6~13的任一项所述的多孔氧化钛粉体的制造方法，其特征在于，在酸加热处理之后，进一步用碱调节pH值。

多孔氧化钛粉体及其制造方法

本申请要求享有于 2003 年 3 月 27 日提交的日本专利申请的 2003 - 89081 号的优先权, 该优先权文本的内容也收入在本申请中。

技术领域

本发明涉及多孔氧化钛粉体及其制造方法, 进而涉及其紫外线防御能力和使用性、透明性等。

背景技术

由于氧化钛的折射率高, 遮蔽能力、着色力、紫外线防御能力优良, 因而一直以来其作为颜料, 被广泛用于涂料、塑料、化妆品等中。作为紫外线防御剂包含于这些制品基质中的氧化钛, 追求紫外线防御能力、透明性的结果是, 平均一次粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 或其以下的微粒粉体成为主流。

作为氧化钛的制造方法, 已知将硫酸氧钛或四氯化钛在水相中进行加热水解的方法、或进行中和水解的方法等(参照例如日本专利特开昭 55 - 10428 号公报)。

但是, 由于微粒粉体的粒径非常小, 因而吸油量高、容易产生凝聚、难以在制品基质体系中分散。此外, 虽然含有该微粒粉体的化妆品等对 UV - B 区域(290 ~ 320nm)的紫外线防御效果高, 但是对 UV - A 区域(320 ~ 400nm)的紫外线的防御效果却很低, 在实际使用中仍然存在粗糙以及延展性差等问题。

基于这种状况, 为了提高分散性和 UV - A 防御能力, 提出了针状氧化钛一次粒子聚集而成的扇状氧化钛粉体(参照例如日本专利特开平 10 - 245228 号公报)。

但是, 虽然能够确认这种粒子的分散性、UV - A 防御能力的改善, 但

是在使用性方面仍然存在问题。

此外，由于氧化钛的折射率很高，所以存在同氧化锌等相比其透明性差的问题。

发明内容

本发明是鉴于上述现有的问题而进行的发明，其目的在于，提供具有优异的紫外线防御能力、使用性、透明性的氧化钛粉体及其制造方法。

为实现上述目的，本发明者进行了深入研究，结果发现如果将钛盐溶液与脂肪醇等添加剂一起加热水解，然后用酸进行加热处理，则细微氧化钛一次粒子积聚成球状，可以得到比表面积非常大的粉体。并且发现，这种粉体具有优异的紫外线防御能力、使用性、透明性。此外还发现，通过与脂肪醇一起合并使用具有羧基或羰基的化合物来作为添加剂，并调节添加剂的浓度，可以调节粒径和晶型等，从而完成了本发明。

即，本发明所涉及的多孔氧化钛粉体是氧化钛一次粒子积聚而形成的平均粒径为 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 的多孔粉体，其特征在于，其比表面积为 $250 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明的多孔氧化钛粉体中，优选氧化钛一次粒径的平均粒径为 $1 \sim 50\text{nm}$ 。

此外，优选粉体的长径与短径的比为 0.75 或其以上的大致球状。此外，晶型优选为金红石型。此外，晶型优选为锐钛矿型。

本发明所涉及的多孔氧化钛粉体的制造方法的特征在于，在脂肪醇和/或具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用酸进行加热处理。

本发明的制造方法，优选为在脂肪醇的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用酸进行加热处理。

此外，在本发明的制造方法中，优选为在脂肪醇和具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后进一步用酸进行加热处理。

在本发明的方法中，脂肪醇优选为多元醇。

此外,多元醇优选为选自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、赤藓醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇、麦芽糖醇中的1种或2种或其以上。

此外,在本发明的制造方法中,优选在具有羧基或羰基的物质的存在下加热水解钛盐溶液,然后进一步用酸进行加热处理。

在本发明的制造方法中,具有羧基或羰基的物质优选为脂肪族羧酸或其衍生物。

此外,具有羧基或羰基的物质优选为醋酸。

此外,在本发明的制造方法中,优选在酸加热处理之后,进一步用碱调节pH值。

附图说明

图1为本发明所涉及的多孔氧化钛粉体利用透射型电子显微镜(TEM)获得的照片。

图2为本发明所涉及的多孔氧化钛粉体利用透射型电子显微镜(TEM)所获得的照片。

图3为显示本发明所涉及的多孔氧化钛粉体和比较用的市售超微粒子氧化钛粉体的紫外防御效果和可见光透过性的测定结果的图。

具体实施方式

本发明的多孔氧化钛粉体的直径可以为 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$,优选为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。如果直径小,则在基质中容易产生凝聚,如果直径大,则会损害使用性。

此外,成为一次粒子的氧化钛粒子的平均粒径优选为 $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 。当小于 $0.001 \mu\text{m}$ 时,凝聚性变强,不能实现多孔,当大于 $0.05 \mu\text{m}$ 时,比表面积变小,紫外线防御效果变小。

本发明的多孔氧化钛粉体的制造方法的特征在于:在脂肪醇和/或具有

羧基或羰基的羰基性物质的存在下加热水解钛盐溶液，然后用酸进行加热处理。具体来说，可以是例如向钛盐溶液中添加脂肪醇等，将其加热水解而得到偏钛酸，进而用酸加热处理，然后进一步通过碱处理来调节 pH 而得到原钛酸，干燥（还可进一步烧成）。另外，还可以省略上述碱处理，但有时产率和品质会差。

作为本发明中所使用的钛盐溶液的起始原料并无特别的限定，优选使用硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛等无机钛盐的水溶液。此外，还可以使用四异丙氧基钛等有机钛盐作为起始原料。

钛盐溶液的浓度优选为 0.1 ~ 5mol/L。

在本发明中，可以利用在加热水解钛盐溶液时所添加的脂肪醇的添加量，来改变粉体的粒径和比表面积。可以认为这是因为，脂肪醇对一次粒子的粒径和积聚状态产生影响，结果作为二次粒径的多孔粉体的粒径、比表面积等将发生变化。

作为脂肪醇的浓度，可以根据目的而适当地决定，但通常在钛盐溶液为 0.1 ~ 5mol/L，优选为 0.5 ~ 3mol/L。在脂肪醇的浓度过低或过高的情况下，有时难以得到具有所希望的粒径和比表面积的多孔粉体。

在本发明中，作为在加热水解钛盐时所添加的脂肪醇，可以列举出碳原子数为 1 ~ 22 的脂肪醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、辛醇、硬脂醇等，但是为了得到漂亮的形状，优选使用多元醇。作为多元醇，并无特别的限定，但优选乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、赤藓醇、木糖醇、甘露醇、山梨糖醇、麦芽糖醇等。虽然使用一元醇也可以形成多孔粉体，但是与多元醇相比却难以得到漂亮的形状。在使用一元醇时，可以通过合并使用后述的羧基/羰基化合物，来改善这一问题。

加热水解的条件，可以根据所使用的原料、脂肪醇等添加剂的种类和浓度来适当地决定，但通常优选在 50 ~ 100℃ 的温度下进行 1 ~ 12 小时。

在本发明中，在加热水解之后，用酸进行加热处理。具体来说，在加热水解处理之后，向在水中再悬浮过滤残留成分而得到的浆料中添加酸，

进行加热。作为这类酸，可以列举出硫酸、硝酸、盐酸等，优选盐酸。

通过这种酸加热处理，可以得到比表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或其以上的具有非常高的比表面积的多孔粉体。在不进行酸加热处理、或者在加热水解时不添加脂肪醇等添加剂的情况下，不能够得到这样的大比表面积的粉体。此外，通过酸加热处理，与处理前相比，有粉体粒径变小、且变得均匀的倾向。

该酸加热处理时的酸的添加量，通常相对于浆料中的钛为 $1\sim 8\text{mol}$ 当量。作为加热条件，可以根据所使用的原料、添加剂、浓度等进行适当地决定，但通常在与上述加热水解条件相同的范围内。

在本发明中，优选在酸加热处理之后，向反应液（或者在将反应液进行过滤·水洗之后，再悬浮于水中而获得的浆料）中加入碱，将 pH 值调节到 $6\sim 8$ ，优选将 pH 值调节到 $6.5\sim 7.5$ （中和）。对所使用的碱并无特别的限制，但优选使用氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钙等 Na 盐、K 盐、Ca 盐。

在本发明中，如果使具有羧基或羰基的物质与脂肪醇共存，那么与不合并使用的情况相比，多孔粉体的粒径倾向于变得更小。此外，添加剂的使用量也经常能够减少。

作为具有羧基或羰基的物质（以下有时称为羧基/羰基化合物），只要不存在特别影响就没有特别的限制，但碳原子数为 $1\sim 22$ 的脂肪族化合物是合适的，作为其代表性的例子，可以列举出脂肪族羧酸或其衍生物等。作为脂肪族羧酸，除了甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、硬脂酸等一元酸，草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、马来酸等二元酸之外，还可以是二元酸以上的多元酸。作为衍生物，代表性的是碱金属盐、碱土类金属盐、季铵盐等的盐，甲酯、乙酯等酯等，在没有特别的影响的范围内也可以使用氨基酸、酰胺等。在羧酸或其衍生物中，作为优选的化合物，可以列举出羧酸、羧酸盐，作为特别优选的化合物，可以列举出乙酸、丙酸。

羧基/羰基化合物的浓度可以根据该化合物的种类及其它条件来适当地决定，但通常在钛盐溶液中优选为 $0.1\sim 5\text{mol/L}$ ，更优选为 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ 。

如果该浓度过小，则不能发挥添加效果，此外，即使过量添加，也不能发挥与之相符的效果。

此外，作为添加剂，即使代替脂肪醇而使用羧基/羰基化合物，也能够得到多孔氧化钛粉体。这时，作为羧基/羰基化合物，优选乙酸。另外，代替脂肪醇而使用羧基/羰基化合物的情况，与使用脂肪醇的情况相比，有时粒度和形状较差。

氧化钛的晶型有锐钛矿、金红石、板钛矿三种。在工业上，一般制造锐钛矿型、金红石型作为白色颜料。两种结晶都属于正方晶系，关于晶胞的原子排列，金红石型的较锐钛矿型的更致密。此外，金红石型也较锐钛矿型更稳定，如果进行高温加热，则可以将锐钛矿型转化为金红石型。

此外，已知氧化钛通过光、特别是紫外光的照射作为光催化剂而作用，在以作为光催化剂的作用为目的，用作除臭剂、脱色剂、或者使玻璃具有超亲水性的防污染功能付与剂等的情况下，使用锐钛矿型氧化钛是非常有用的。

在本发明的制造方法中，随着脂肪醇或者羧基/羰基化合物的浓度的不同，可以得到金红石型或锐钛矿型的氧化钛。例如，在加热水解四氯化钛水溶液时，如果脂肪醇或羧基/羰基化合物的浓度较低，则倾向得到金红石型，而如果脂肪醇或羧基/羰基化合物的浓度较高，则倾向得到锐钛矿型。因此，在本发明的制造方法中，可以根据使用目的来选择氧化钛的晶型。此外，也可以利用本发明的制造方法制造锐钛矿型，然后通过常规方法将其转化为金红石型。

本发明的氧化钛粉体的一次粒子之间以较粗的状态积聚，呈现出具有很多细孔（空隙）的多孔状，其比表面积也达到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或其以上。因此，粉体的折射率是氧化钛的折射率与介质的折射率相互作用的结果，所显示的折射率较氧化钛本身的折射率低。其结果是，本发明的多孔氧化钛粉体具有如下特征：其在可见光区域的透射率很高且基本恒定，与现有的氧化钛粉体相比，透明性高。此外，在 UV-AB 区域内透射率降低，也具有紫外线防御功能。进而，由于本发明的氧化钛粉体大致为球状，因而在配合

于涂料、塑料、化妆品等的情况下，不粗糙且使用性优异。

此外，由于本发明的氧化钛粉体为多孔的，所以其比表面积为 $250 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ ，非常大。因此，在用作光催化剂的情况下，可以期待其活性的增大。

另外，本发明的多孔氧化钛粉体也可以通过常规方法进行表面处理后使用。例如，还可以进行铝处理、有机硅处理、脂肪酸皂处理、糊精脂肪酸酯处理、氟处理等。此外，也可以期待通过用其它类的金属进一步被覆表面，来改变紫外线吸收特性。

本发明的多孔氧化钛粉体还是热稳定和化学稳定的，还可以在不损害本发明所具有的紫外线防御等效果的质和量的范围内配合油分、水、粉末、表面活性剂、低级醇、多元醇、保湿剂、防腐剂、高分子、抗氧化剂、香料、各种药物等。

作为能够与本发明的多孔氧化钛粉体一起配合的油分，可以列举出在通常化妆品中使用的油分。可以列举出例如，液体油脂、固体油脂、蜡、烃、高级脂肪酸、高级醇、酯油、有机硅等，但并不限于上述油分。此外，这些油分可以任选1种或2种或其以上来使用。

作为能够与本发明的多孔氧化钛粉体一起配合的粉末，可以列举出在通常化妆品中使用的粉末。可以列举出例如，无机颜料、珍珠颜料、金属粉末颜料、有机颜料、天然色素等，但是并不限于上述粉末。

作为能够与本发明的多孔氧化钛粉体一起配合的表面活性剂，可以使用能在常规化妆品中配合的表面活性剂，并且无论表面活性剂有无离子性。可以列举出例如，阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、亲油性非离子表面活性剂、亲水性非离子表面活性剂、有机硅类表面活性剂等。另外，本发明并不仅限于上述表面活性剂。此外，这些表面活性剂可以任选混合1种或2种或其以上来配合。

在将本发明的多孔氧化钛配合到化妆品中使用时，对化妆品所能够采用的形态没有特别的限定，例如可以是粉末状、膏状、棒状、铅笔状、液态等，可以根据其用途采用各种形态，可以提供化妆基底、粉底、扑面粉、

腮红、口红、睫毛膏、眼影、眼线、面霜、乳液、洗液等各种化妆品。

如上所述,根据本发明,在水解硫酸氧钛或四氯化钛等钛盐时,通过使其与作为添加剂的脂肪醇和/或具有羧基或羰基的物质共存,进而用酸进行热处理,能够得到比表面积非常大,具有优异的紫外线防御能力、使用性、透明性的多孔氧化钛粉体。此外,通过合并使用脂肪醇和羧基/羰基化合物,或调节添加剂浓度,可以改变粒径、比表面积、晶型。

实施例

下面,对本发明优选的实施例进行说明。另外,本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

向 1L 1mol/L 的四氯化钛水溶液中添加 1mol 的甘油,在 90℃加热 3 小时。然后,将过滤出的成分再分散于 1L 离子交换水中,进而添加 4mol 盐酸,在 90℃加热 3 小时。用氢氧化钠将该溶液调节到 pH 为 7。然后,过滤水洗,干燥(105℃、12 小时),得到粉体。

所得到的氧化钛粉体的 TEM 照片如图 1 所示。该粉体是晶型为金红石型、粒径约为 90nm、比表面积为 361m²/g 的多孔氧化钛,其形状为球状。

实施例 2

在实施例 1 中,除了改变甘油的浓度之外,与实施例 1 同样操作制备了粉体。结果如表 1 所示。

[表 1]

甘油 (mol/L)	形状	粒径 (μm)	晶型	比表面积 (m^2/g)
0	扇形或 有龟裂的球状	1 ~ 5	金红石	125
0.1	多孔球状 (存在二次粒子间的凝聚)	0.3 ~ 2	金红石	134
0.5	多孔球状	0.04	金红石	355
1	多孔球状	0.09	金红石	361
2	多孔球状	0.10	锐钛矿	333
3	多孔球状 (稍微有形状的破碎)	0.06	锐钛矿	302
5	微粒的凝聚体 (形状不稳定、基本没有细孔)	—	锐钛矿	35

由表 1 可知, 随着脂肪醇的浓度(甘油浓度)的不同, 粒径、比表面积发生变化。在未添加脂肪醇的情况下和在添加过剩的脂肪醇的情况下, 比表面积小, 不能得到球状的多孔粉体。因此, 作为脂肪醇的浓度, 为 0.1 ~ 5mol/L, 优选为 0.5 ~ 3mol/L。

此外, 如表 1 所表明的那样, 随着脂肪醇的添加量的不同, 粉体的晶型也变化。

比较例 1

在实施例 1 中, 除了在加热水解后不进行盐酸处理而进行氢氧化钠处理之外, 与实施例 1 同样操作得到了粉体。

所得到的粉体是晶型为金红石型的、粒径约为 200nm、比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化钛粉体。

实施例 3

除了在加入甘油的同时加入 3mol 的醋酸之外, 和实施例 1 一样制造

粉体,得到晶型为锐钛矿型、粒径约为 30nm、比表面积为 $389\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。该粉体的 TEM 照片如图 2 所示。

比较本实施例 3 与实施例 1 可知,通过合并使用羧基/羰基化合物,粒径变小,并且,晶型也从金红石型变为锐钛矿型。

实施例 4

除了在加入甘油的同时加入 1mol 丙酸之外,与实施例 1 同样操作来制造粉体,结果得到晶型为金红石型、粒径约为 60nm、比表面积为 $333\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。

实施例 5

向 1L 1mol/L 的四氯化钛水溶液中添加 3mol 的 1,3-丁二醇,在 70°C 下加热 5 小时。然后,将过滤出的残分再分散于 1L 离子交换水中,进而添加 4mol 的盐酸,在 70°C 加热 5 小时。用碳酸钠将该溶液调节到 pH 为 7。然后,过滤水洗,干燥 (105°C , 12 小时),得到粉体。

该粉体是晶型为金红石型、粒径约为 20nm、比表面积为 $334\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。

实施例 6

除了代替四氯化钛而使用硫酸氧钛之外,与实施例 3 同样操作来制造粉体,结果得到晶型为锐钛矿型、粒径约为 60nm、比表面积为 $327\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。

实施例 7

除了使甘油的浓度为 0.1mol/L 之外,与实施例 3 同样操作来制造粉体,结果得到晶型为锐钛矿型、粒径约为 10nm、比表面积为 $455\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。

实施例 8

除了代替甘油而使用乙酸之外,与实施例 1 同样操作来制造粉体,结果得到晶型为锐钛矿型、粒径约为 20nm 和 600nm、比表面积为 $285\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔氧化钛。

图 3 为实施例 3 的粉体的透射率曲线。使用 3 根碾将粉体分散于蓖麻

油中，用 5 μ m 的涂布器将该 5% 的分散液涂布在透明石英板上，来进行透射率的测定。作为比较对照，使用市售的超微颗粒氧化钛（钛工业（株）制，ST485）。由图 3 可知，本发明的粉体具有紫外线吸收性能、具有优异的透明性。

下面，对配合了本发明的多孔氧化钛粉体的化妆品进行说明。另外，配合表所示的数值的单位是质量%。

[处方例 1] O/W 乳液型遮光剂

1. 本发明的多孔氧化钛粉体	10
2. 锌白	5
3. 硬脂酸	2
4. 鲸蜡醇	1
5. 凡士林	5
6. 硅油	2
7. 液体石蜡	10
8. 硬脂酸单甘油酯（自乳化型）	1
9. 聚氧乙烯（25mol）单油酸酯	1
10. 聚乙二醇 1500	5
11. 硅酸铝镁（Veegum）	0.5
12. 精制水	57.5
13. 香料	适量
14. 防腐剂	适量

向精制水中加入聚乙二醇并加热溶解后，加入锌白、硅酸铝镁并在均化器中分散均匀，保持在 70℃（水相）。混合其他的成分并加热溶解，保持在 70℃（油相）。将油相加入到水相中并使用均化器来乳化分散均匀，乳化后进行混合，同时冷却到 35℃。通过上述操作而得到 O/W 乳液型遮光剂。

通过 10 个专门的受试者,对所得到的遮光剂进行感官试验,结果可以获得使用感良好、颜色不发白且适合皮肤的评价。另外,对使用数天后可以获得的紫外线防御效果进行了试验,得到不会被太阳烧伤的良好评价。

[处方例 2] 粉底

1. 本发明的多孔氧化钛粉体	12
2. 云母钛	6
3. 滑石	15
4. 绢云母	25
5. 氧化铁	5
6. 球状尼龙粉末	2
7. 球状 PMMA 粉末	4
8. 氮化硼粉末	1
9. 云母	剩余量
10. 聚醚改性有机硅	0.5
11. 倍半异硬脂酸失水山梨糖醇酯	1
12. 液体石蜡	3
13. 二甲基聚硅氧烷	1
14. 凡士林	2
15. 对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	2
16. 三异辛酸甘油酯	0.5
17. 防腐剂	适量
18. 香料	适量

将上述 1~9 的成分混合均匀,向其中加入加热溶解了的 10~18 的成分并再混合均匀,填充到容器中,由此调制出粉底。对所得到的粉底进行感官试验,结果得到颜色不发白、使用感也优异、紫外线防御效果也高的评价。

[处方例 3] 口红

1. 本发明的多孔氧化钛粉体	8
2. 云母钛	4
3. 巴西棕榈蜡	1
4. 小烛树蜡	2
5. 地蜡	10
6. 三异辛酸甘油酯	9
7. 二异硬脂酸甘油酯	13
8. 二甲基聚硅氧烷 (25℃的粘度: 90,000mPa·s)	5
9. 二甲基聚硅氧烷 (25℃的粘度: 10mPa·s)	5
10. 有机硅树脂	8
11. 角鲨烷	剩余量
12. 羟丙基-β-环糊精	1
13. 马卡达姆坚果油脂肪酸胆甾醇酯	3.5
14. 合成硅酸钠镁	0.5
15. 疏水性二氧化硅	0.5
16. 精制水	2
17. 着色剂	适量
18. 防腐剂	适量
19. 香料	适量

将 14、15 分散到已加热至 60℃的 13 中, 向其中加入均匀溶解了的 12 和 16, 并充分搅拌, 加入另外预先加热溶解了的 3~11, 进一步充分搅拌。然后, 加入 1、2 和 16~18 的各成分并搅拌, 使其分散, 然后填充到容器中得到口红。该口红也具有优异的紫外线防御效果。

[处方例 4] W/O 乳化型遮光剂

A 成分

辛基甲氧基肉桂酸酯	2.0
十甲基环戊硅氧烷	30.5
三甲基甲硅烷氧基硅酸酯	2.5
二甲基硅	5.0
POE 聚甲基硅氧烷共聚物	1.0
二甲基硬脂酰铵锂蒙脱石	0.7
硬脂酸处理的多孔氧化钛	10.0

(将实施例 1 所得到的粉体用硬脂酸处理而得到的物质)

B 成分

1,3-丁二醇	5.0
精制水	剩余量

制法和评价

通过在用均化器搅拌 A 成分的同时、缓慢加入 B 成分来进行乳化，得到 W/O 乳化型遮光剂。

通过 10 个专门的受试者，对所得到的遮光剂进行感官试验，结果得到下述评价：使用感也良好、颜色也不发白且适合皮肤。另外，对使用数天后获得的紫外线防御效果进行试验，得到不会被太阳烧伤的良好评价。

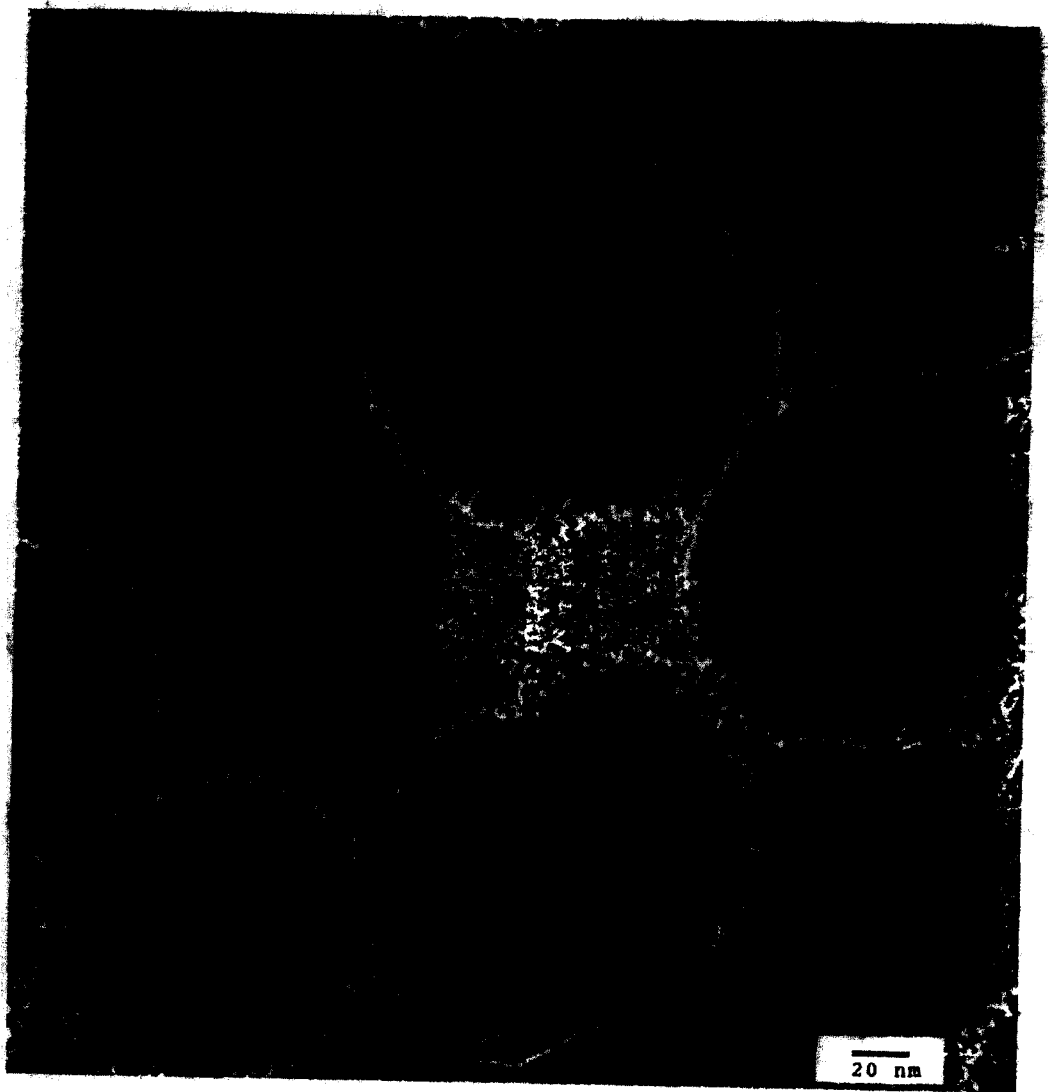


图 1

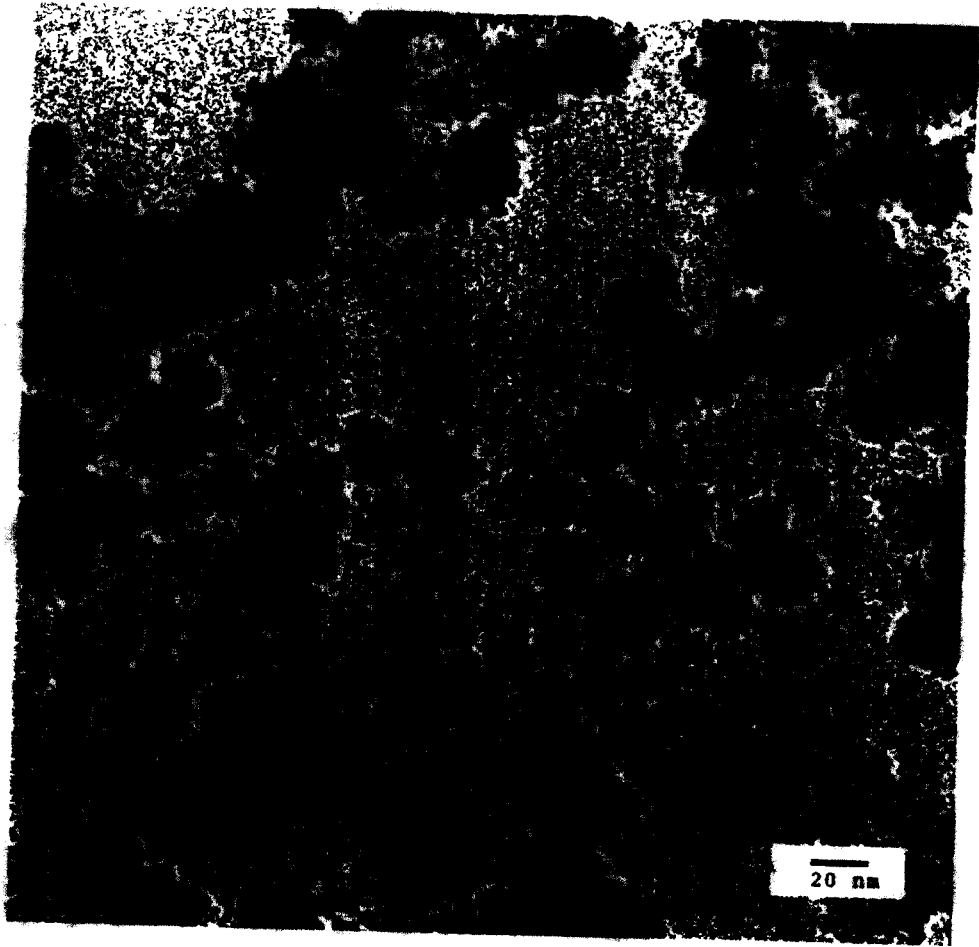


图 2

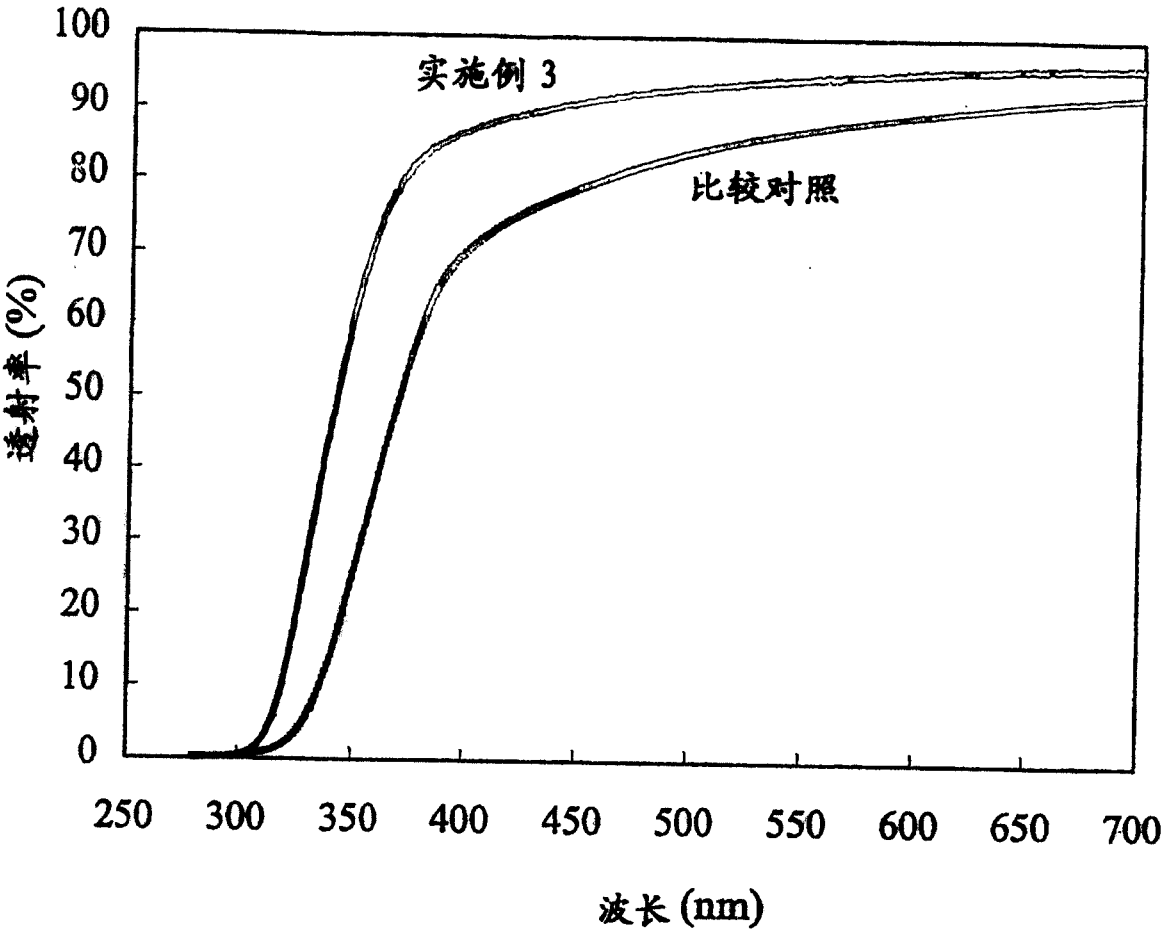


图 3