

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97196847.0

[51] Int. Cl.

A61K 8/19 (2006.01)

A61K 8/30 (2006.01)

A61K 8/04 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1271986C

[22] 申请日 1997.5.27 [21] 申请号 97196847.0

[30] 优先权

[32] 1996.5.30 [33] JP [31] 160541/96

[86] 国际申请 PCT/JP1997/001788 1997.5.27

[87] 国际公布 WO1997/045097 日 1997.12.4

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.28

[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 山木和広

菅原智

审查员 张珍丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 48 页 附图 9 页

[54] 发明名称

防紫外线微粒及其制备方法和化妆品

[57] 摘要

本发明提供了生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是将含有一种或多种具有紫外线防护能力的无机物颗粒，一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷分散剂，以及硅油的原料液混合物进行碾磨处理和/或高压分散处理；本发明还提供了防紫外线微粒或其分散体，其特征是它们由上述方法生产得到。另外，本发明还提供了生产防紫外线微粒粉末产物的方法。此外，本发明还提供了包含防紫外线微粒分散体或防紫外线粉末产物的化妆品。本发明的防紫外线微粒分散体的特征在于其中的防紫外线微粒包含一种或多种具有紫外线防护能力的无机物颗粒，其表面被一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷分散剂涂覆，并且至少部分防紫外线微粒以无机物颗粒的聚集颗粒形式分散在硅油中。

1. 生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是将含有一种或多种具有紫外线防护能力的无机物颗粒，一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷分散剂，以及硅油的原料液混合物进行碾磨处理和/或高压分散处理，将防紫外线微粒分散于硅油中。

2. 根据权利要求1的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是具有紫外线防护能力的无机物颗粒的催化活性被抑制。

3. 根据权利要求1或2的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是所述防紫外线微粒具有 $0.01 - 5.0 \mu\text{m}$ 平均分散粒径。

4. 根据权利要求1或2的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是所述防紫外线微粒的含量为 $0.1 - 40$ 重量%。

5. 根据权利要求1或2的生产防紫外线微粒分散体的方法，其中所述的具有紫外线防护能力的无机物颗粒为一种或多种选自 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 和 SiC 的颗粒。

6. 根据权利要求1或2的生产防紫外线微粒分散体的方法，其中所述的具有紫外线防护能力的无机物颗粒包括 TiO_2 颗粒和 ZnO 颗粒。

防紫外线微粒及其制备方法和化妆品

技术领域

- 5 本发明涉及基本上无催化活性，并在紫外线区具有高防护能力的防紫外线微粒。本发明还涉及生产这种防紫外线微粒的方法，以及含有它们的化妆品。

背景技术

- 10 到达地球的太阳光包括红外光，可见光，和紫外线，其中 5-6 % 为紫外线。紫外线的波长较短，因而包括高能量电磁波。因此人们已普遍认识到，紫外线对多种物质具有降解性，从而会对生命体造成损伤。

- 15 因此，防紫外线剂可通过配制到化妆品中，而后涂敷到皮肤上用于保护皮肤，防止皮肤因受紫外线照射而引起炎症或皮肤癌，或者通过混入到油漆内施用，可用于防止颜料因受紫外线照射而引起的脱色。关于这些应用，可通过增加可见光区的透明性，来防止在化妆品情况下非自然的变白或防止在涂料情况下脱色。因此，最好是既屏蔽紫外线，又能保持在可见光区的透明度。

- 20 包括有机化合物作为有效成分的防紫外线剂能够防止紫外线透过，这是由于这种组合物能专一性地吸收紫外线。例如，包括取代 N, N' - 二芳基甲脒的紫外线吸收组合物是已知的（日本特公昭 61-09993）。但是，尽管这些防紫外线剂能吸收紫外线，但它们同时还存在着因吸收作用而引起的降解问题，结果随着时间推移而不适当地降低了防护能力。在它们应用于化妆品时，由于对人体有影响，因此
25 必须对所配制的防紫外线剂的种类和用量进行限制，这样在控制的范围内，很难获得良好的防护作用。

- 30 另一方面，在使用无机化合物的紫外线防护剂中，组合物由无机物微粒配制而成，该组合物对紫外线的吸收能力和散射能力能够防止紫外线透过。在无机紫外线防护剂中，其组分并不随时间推移而发生降解，并且对人体的损害很低，因而优于有机紫外线防护剂。然而，由于无机紫外线防护剂为颗粒形式，因而与有机紫外线防护剂相比，通常认为，这种无机紫外线防护剂很难既屏蔽紫外线，同时又在可见

光区维持高透明性。

为了能在紫外线区有效地显示出高防护能力并同时保持在可见光区（光波长为 400 - 800nm）的高透明性，必需将组分制成高度分散态的超细颗粒，从而增加对紫外线的防护能力。然而，在使用这种超细颗粒情况下，超细颗粒的聚集特性造成超细颗粒的分散稳定性和催化活性问题。

为了改善分散能力，已知有多种通过用其它物质涂覆超细颗粒来改善其表面的方法，例如，有关配制涂覆有阴离子表面活性剂的氧化锌微粒粉末产品的化妆品发明（特公平 5-77644）；生产涂覆有阴离子表面活性剂的氧化锌超细颗粒粉末产品的发明（特开昭 62-260716）等。在上述文献中，所述方法包括下列步骤：在水溶液中将颗粒表面处理，用有机溶剂进行溶剂置换，以及干燥。如果生产步骤越多，则这种方法就也越复杂。同样，从上面未提到的其它出版物中，还可以了解到其它方法，例如，特开昭 62-84017 中公开了包括涂覆表面活性剂的金属氧化物微粒的化妆品组合物，并公开了它们的制备方法。在此出版物中，所述方法包括下列步骤：在液相中表面处理颗粒，聚集和过滤，洗涤，脱水，以及掺合。该方法的生产步骤非常多，因此此方法也非常复杂。

从非上文所述的其它出版物中，还可以了解到例如有关氧化锌微粒生产方法的发明，这种微粒可通过加热包括锌或锌化合物，含羧基化合物，以及醇的混合物而得到（日本特开平 7-232919）；有关用于防护紫外线的复合氧化物以及生产其方法的发明，其中的复合氧化物可通过下列步骤制得：使包含至少一种选自锌，镉，铈等元素的酸性溶液与碱液反应，过滤，洗涤，干燥，煅烧，随后用硅氧烷油或脂肪酸进行表面处理（日本特开平 5-222317）。在这些文献中，其生产方法中的反应步骤是必需步骤，但应注意，反应的控制非常复杂。

从上文未提到的其它出版物中，还可以了解到其特征在于含有如下粉末的化妆品，所述粉末通过将二氧化钛用包括特定量硅酸盐水合物和氧化铝水合物的混合水合物涂覆处理，其中二氧化钛为近球形或不规则形状，并具有 30 - 70nm 平均粒径，然后进一步用硅氧烷油进行表面涂覆处理而得到（日本特开平 2-247109）。然而，在颗粒表面用硅氧烷油进行表面处理之前，需要进行用包括硅酸盐水合物和氧化

铝水合物的混合水合物涂覆处理过程，但值得注意的是，混合水合物的反应控制非常复杂。

其次，为了提供用作防晒化妆品用的防水性紫外线防护剂的微粒分散体，已经知道例如日本特公平 6-61457 中公开了油分散体及其制备方法，其中的油分散体是在颗粒粉化介质存在下通过粉碎包含油，二氧化钛粒子和有机分散剂的混合物而制得；日本特开平 5-201844 中公开了生产防晒剂的方法，这种防晒剂通过在颗粒粉化介质存在下粉碎包含油，氧化锌，二氧化钛，以及有机分散剂的混合物的步骤制得；日本特开平 5-213618 中公开了氧化锌微粒分散体，这种分散体通过在颗粒粉化介质存在下粉碎包含油，氧化锌，以及有机分散剂的混合物的步骤得到。在这些文献中，由于分散体中的颗粒浓度不低于 30%，因此其生产比较困难，且分散体的稳定性也较低。此外，当用作化妆品时，从其良好的皮肤感触性和良好的稳定性来看，不使用适于配制到防晒化妆品中的硅油作为分散介质，也不使用适用于硅油的分散剂。因此，限制了这些分散体在防晒剂中的使用，颗粒的分散性以及分散体的稳定性都比较差。

还有，已经知道，日本特表平 8-507081 中公开了二氧化钛的分散液，其化妆品组合物，以及使用它们的方法，其中的分散液是在无分散助剂存在下通过粉碎包含二氧化钛和具有合适支链的有机化合物的混合物的步骤得到。在此文献中，由于起分散剂作用的支链有机化合物用作分散介质，因而限制了在化妆品中的配制量。

从非上文所述的其它出版物中，已经知道例如日本特开平 8-104606 中公开了由无机微粒粉末产品配制的化妆品，其中的微粒通过采用介质搅拌磨的湿粉碎法或湿式破碎法用有机硅氧烷化合物进行表面处理；日本特开平 8-119832 中公开了一种包括二氧化钛微粒的油分散体，其中的二氧化钛微粒用特定烷基烷氧基硅烷改性后分散在防水溶剂或油性物质中；日本专利特开平 6-239728 中公开了一种化妆品，所述化妆品含有粒径不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的金属氧化物超细颗粒，分散介质，分散剂；其超细颗粒的分散粒径不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的超细颗粒，其中微粒含量不超过 10wt. %。在这些文献中，由于使用硅氧烷和硅烷作为分散剂，因而需要焙烧步骤。

另外，从非上文所述的其它出版物中，还已经知道例如日本特表

平 8-510440 中公开了一种胶体氧化锌，这种氧化锌通过下列步骤制得：加热碳酸锌形成氧化锌烧结块，将此烧结块加入到聚丙烯酸分散液中，并粉化它们。在此文献中，此方法需要反应步骤，控制反应非常复杂。

- 5 还有，为了提供超细颗粒水性分散体，其中超细颗粒能够稳定分散用作亲水性紫外线防护剂，从而用于诸如防晒化妆品之类的应用中，已经提出了例如通过在粒状粉碎介质存在下粉碎水，针状二氧化钛和用作分散剂的聚羧酸或其盐而得到分散体的发明（日本特开平 2-212315）。并且日本特开平 7-247119 中公开了包含作为分散剂的水，含有二氧化钛超细颗粒和非离子表面活性剂的水性分散体，这种
10 二氧化钛水性分散体中的二氧化钛超细颗粒的粒子表面受到疏水处理。上述文献中的微粒分散体为水性分散体。

为了解决采用上述金属氧化物微粒的紫外线防护剂中所存在的各种问题，国际公开公报 W095/09895 和日本特开平 8-12961 中公开
15 了一种防紫外线的复合微粒，生产它们的方法，以及含它们的化妆品。通过形成包括对紫外线具有屏蔽能力的微粒（子颗粒）和其中分散有子颗粒的微粒聚集体（母颗粒）复合化，并根据子颗粒与母颗粒带隙能的大小关系决定其组合从而得到在可见光区具有高透明度并且对紫外线具有高屏蔽能力的紫外线防护剂，从而有可能使得超细颗粒
20 的光学性质最优。这种紫外线防护剂的特征除上所述外，通过改变母/子颗粒的材料和比例，可以在一宽范围内控制折光率，这样无论形状如何，都可以显示出高透明性，甚至当分散在不同介质中时仍能显示出高透明性。由于微粒大小的数量级很小，因而很容易操作（运输，表面处理，掺合等），并且不影响色彩，从而使得它们可用于化
25 妆品内。然而，当使用这种紫外线防护剂用于化妆品内时，在对紫外线的防护能力需要增加的情况下，紫外线防护剂的配入量必须增加。在这些情况下，复合微粒粉状产品的手感也变得非常不舒适，因而必须调整配制量的上限，以便不影响化妆品的手感。还有，当用于化妆品时，必需抑制分布靠近复合微粒表面的超细微粒的催化活性。还有，
30 从非上文所述的其它出版物中，已经知道日本特公平 4-65312 中公开了包含金属化合物的固体、多孔二氧化硅珠粒，生产它们的方法，以及包含它们的粉末除臭剂；日本特开平 8-60022 中公开了氧化

5 锌聚合物复合微粒，生产它们的方法，以及它们的应用；日本特开平 8-253317 中公开了氧化锌类微粒，其制造方法及其应用，其中所述的氧化锌类微粒由锌与其中所加入的特种金属元素微晶共沉淀产生复合物而形成。在上述文献中，与上述各种情况一样，当使用这些复合微粒用于化妆品时，在对紫外线的防护能力必须增大的情况下，复合微粒的配入量也必须增加。在这些情况下，复合微粒粉状产品的手感也变得非常不舒适，因而必须调整配制量的上限，以便不影响化妆品的手感。还有，当用于化妆品时，必需抑制分布靠近复合微粒表面的超细微粒的催化活性。

10 因此，为了解决上述配制过程中上限所引起的紫外线防护能力受限制的难题，以及抑制复合微粒催化活性的难题，在有关防紫外线复合微粒、生产它们的方法以及化妆品的发明中（日本特开平 9-100112），进一步通过对上述防紫外线复合微粒设计方案（国际公开公报 W095/09895、特开平 8-12961 号公报）中，使复合微粒的平均
15 粒径变小来降低粉末手感而加入能显著增加配方选择自由度的特征，由此增加掺入量的上限，并且通过用基本上无催化活性的无机物涂覆复合微粒的表面，基本上抑制复合微粒的催化活性，以解决上述问题。然而，在文献（日本特开平 9-100112）中，在生产防紫外线微粒的方法中，颗粒经表面处理后，还需要进行在油剂中换相，分散
20 的步骤，这样该方法包括大量生产步骤，从而使得该方法变得复杂化。

发明公开

本发明是用于解决上述以往的紫外线防护剂中的各种问题。

25 具体讲，本发明的目的是提供基本上能抑制催化活性，均匀并稳定地分散于介质中（例如化妆品和涂料等），在紫外光区具有高防护能力，并且易于加工的优秀防紫外线微粒。

本发明的另一目的是提供一种生产这种防紫外线微粒的简便方法。

30 本发明的再一目的是提供含有所述防紫外线微粒的化妆品，这种化妆品对皮肤具有良好的触感，且对紫外线的屏蔽能力高度稳定。

关于一种或多种具有紫外线防护能力的无机物颗粒，本发明人已经提出将这种颗粒的表面在硅油中用改性硅氧烷分散剂和/或活性硅

氧烷分散剂涂覆而得到防紫外线微粒。更具体地，发明人已经发现，通过研究具有紫外线防护能力的无机物颗粒，分散剂，和各种分散介质的组合，可以使高分散状态的紫外线防护性无机物颗粒显示出最有效作用。换言之，也就是说发明人已经发现，通过在硅油中用改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂涂覆具有防紫外线能力的无机物颗粒，可以使高分散态的具有紫外线防护能力的无机物颗粒显示出最有效作用，其中所述的改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂对无机物的颗粒具有良好的吸附性，并且在硅油中具有高分散性。

另外，本发明人还发现，为了抑制具有紫外线防护能力的无机物的颗粒的催化活性，将上述颗粒表面在硅油中用改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂涂覆，从而能够基本上抑制无机物颗粒的催化活性。因此，由于无机物的颗粒的表面涂敷有改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂，因而颗粒周围的硅油或其它分散介质不易受具有紫外线防护能力的无机物颗粒的催化活性或光催化活性的影响而变质。

进一步地，本发明人还发现，通过简单方法，将含有对紫外线具有防护能力的无机物颗粒，其中的颗粒为一种或多种初级颗粒状态，和初级颗粒聚集体的聚集颗粒态的颗粒，改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂，以及硅油的混合原料液进行磨碾处理和/或高压分散处理，在无机物的颗粒进行粉化或解磨处理同时，无机物的颗粒的表面可以被改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂涂覆，结果无机物的颗粒可以在硅油中以初级颗粒状态和初级颗粒聚集体的聚集颗粒状态充分分散。通过此方法，本发明人发现，可以得到防紫外线微粒分散体，而且通过干燥分散体还可以获得防紫外线微粒的粉末产物，并且还可以得到具有良好操作性的防紫外线微粒分散体和防紫外线微粒粉状产物。还有，通过采用透射电子显微镜观测发现，按这一方法在硅油中得到的无机物的颗粒具有其中初级颗粒和聚集颗粒以上述混合态形式存在的结构。在本发明中，由于硅油可以掺入到聚集颗粒体内，因而无机物颗粒的聚集颗粒体的折射率近似于硅油的折射率，结果可以获得改进的透明效果。另外，在这一方法中，通过改变分散剂的种类和用量及其加入方法，或者通过改变碾磨处理和/或高压分散处理的条件，可以控制分散粒径，从而在极细颗粒区改善了皮

肤手感。在本说明书中，术语“分散粒径”是指防紫外线微粒的分散粒径，更具体地是指分散在硅油中的无机物颗粒的初级颗粒粒径，或聚集颗粒的粒径。

进一步地，本发明人还发现，在混合原料液的制备过程中，和/或在碾磨处理和/或高压分散处理期间或之后，加入与硅油具有良好相容性的极性溶剂，使得分散剂对无机物颗粒的涂覆很容易进行。

因此，由于本发明的防紫外线微粒包括一种或二种以上具有紫外线屏蔽能力的无机物颗粒，该颗粒具有其表面被改性硅氧烷分散剂和/或活性硅氧烷分散剂涂覆的结构，因而现在可以解决上文所述的有关防紫外线复合微粒，生产它们的方法，及化妆品的发明（日本特公开 9-100112）中待改进的方面。换言之，也就是待改进的方面如下。子颗粒在复合微粒中的比率因颗粒被基本上无催化活性的无机物涂覆而降低，因此每单位重量复合微粒（包括表面涂覆物）的紫外线防护能力相应于上述降低而减弱。另一方面，由于本发明的防紫外线微粒不进行无机物的表面涂覆处理，因而每单位重量微粒的紫外线防护能力是增加的，从而可以解决上述方面难题。

具体地，本发明可概括如下：

(1) 生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是将含有一种或多种具有紫外线防护能力的无机物颗粒，一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷系分散剂，和硅油的混合原料液进行碾磨处理和/或高压分散处理；

(2) (1) 项中所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是所述防紫外线微粒基本上无催化活性；

(3) (1) 或 (2) 项中所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是所述防紫外线微粒具有 $0.01 - 5.0 \mu\text{m}$ 平均分散粒径；

(4) (1) - (3) 中任一项所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是其中防紫外线微粒的含量为 $0.1 - 40 \text{ wt. \%}$ 。

(5) (1) - (4) 中任一项所述的生产防紫外线分散体的方法，其中对紫外线具有防护能力的无机物颗粒是一种或多种选自 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , 和 SiC 的颗粒；

(6) (1) - (4) 中任一项所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其中对紫外线具有防护能力的无机物颗粒包括 TiO_2 颗粒和 ZnO 颗粒；

(7) (1) - (6) 中任一项所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其中硅氧烷系分散剂为一种或多种选自噁唑啉改性硅氧烷、氨基改性硅氧烷、和聚醚改性硅氧烷的硅氧烷混合物；

5 (8) (1) - (7) 中任一项所述的生产防紫外线微粒分散体的方法，其特征是在其中原料液混合物的制备过程中，和/或在碾磨处理和/或高压分散处理期间或之后，进一步加入与硅油具有良好相容性的极性溶剂；

(9) 防紫外线微粒或其分散体，其特征是按照(1) - (8) 中任一项所述的方法生产；

10 (10) 生产防紫外线微粒的粉末产物的方法，其特征是干燥按照(1) - (8) 中任一项的方法得到的防紫外线微粒分散体；

(11) 防紫外线微粒粉末产物，其特征是按照上述(10)项中所述的方法生产。

(12) 包含上述(9)项中所述的防紫外线微粒分散体的化妆品；

15 (13) 包含上述(11)项中所述防紫外线微粒粉末产物的化妆品；

(14) 防紫外线微粒分散体，其特征是防紫外线微粒包括一种或多种具有防紫外线能力的无机物颗粒，其表面被一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷系分散剂涂覆，并且至少部分上述防紫外线微粒以该无机物颗粒的聚集颗粒形式分散在硅油中；

20 (15) 上述(14)项所述的防紫外线微粒分散体，其特征是该防紫外线微粒的含量为 0.1 - 40 wt.%；和

(16) 上述(14)或(15)项中的防紫外线微粒分散体，其特征是其中的防紫外线微粒具有 0.01 - 5.0 μm 平均分散粒径。

附图简述

25 图 1 示出了实施例 1 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见分光光度计进行。

图 2 示出了实施例 2 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见分光光度计进行。

30 图 3 示出了实施例 3 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见分光光度计进行。

图 4 示出了实施例 4 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见分光光度计进行。

图 5 示出了实施例 5 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见光分光光度计进行。

图 6 示出了实施例 6 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见光分光光度计进行。

5 图 7 示出了实施例 7 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见光分光光度计进行。

图 8 示出了实施例 8 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见光分光光度计进行。

10 图 9 示出了实施例 9 中得到的防紫外线微粒分散体的透光率测量结果，所述测量采用紫外-可见光分光光度计进行。

实施发明的最佳方式

下文详细阐述了本发明。

具有相对小粒径和高度抗紫外线防护能力的无机物颗粒容易发生聚集，结果难以将它们分散到介质中，从而很难完全显示出其作用。因此，在本发明中，通过将无机物颗粒与硅氧烷分散剂和硅油结合使用，进行研磨处理和/或高压分散处理，颗粒的表面被分散剂涂覆同时，可以保持无机物颗粒为高度分散在硅油中的状态，从而可以在可见光中维持高透明性，并且保持高紫外线防护能力。另外，由于颗粒表面被分散剂涂覆，因而无机物颗粒的催化活性可以基本上抑制。进一步地，通过用硅氧烷分散剂在硅油中涂覆颗粒的表面，可以得到高度分散态的防紫外线微粒分散体，或通过干燥上述防紫外线微粒分散体，可以得到防紫外线微粒的粉末产物，因此，可以得到使用性良好的防紫外线微粒。

25 在本说明书中，术语“防紫外线微粒”是指对紫外线具有防护能力的含无机物颗粒的初级颗粒，和这些初级颗粒聚集形成的聚集颗粒，术语“防紫外线微粒分散体”是指构成防紫外线微粒的对紫外线具有防护能力的无机物颗粒的初级颗粒和这些初级颗粒聚集形成的聚集颗粒分散在硅油中的分散液。

1. 用于生产防紫外线微粒的原料

30 首先，在下文中阐述用于本发明生产方法中的各种原料。

(1) 具有紫外线防护能力并构成防紫外线微粒的无机物颗粒

在本发明中构成防紫外线微粒的无机物颗粒对紫外线具有防护

能力。进一步地，优选无机物颗粒的水平大小应在可见光区不发生光吸收同时也不散射可见光。

为了满足吸收紫外线但优选在可见光区不吸收的要求，构成防紫外线微粒的无机物优选具有相当于紫外线区波长的带隙能量激发吸收的波长。具体讲，优选具有 2.7 - 4.0 eV 带隙能量的半导体化合物。例如 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , SiC 等能明显显示出上述特性，选自这些化合物中的一种或多种是优选的。还有，其中 TiO_2 , ZnO , 和 CeO_2 通常能够很好地用作紫外线防护剂，并且特别优选一种或多种这些化合物。具体讲，为了防护紫外线区 A 范围内 (320 - 400 nm) 的紫外线，使用 ZnO 和 CeO_2 是有效的。还有，为了防护紫外线区 B 范围内 (280-320nm) 的紫外线，使用 TiO_2 是有效的。附带说明，为了防护紫外线区 B 和紫外线区 A 的紫外线，优选结合使用包含 TiO_2 的颗粒和一种或多种选自下列无机物的颗粒: ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , 和 SiC 。特别优选结合使用 TiO_2 和 ZnO 。

另一方面，在使用 TiO_2 情况下，通过掺入五价或更高价数的元素，如 W, P, Ta, Nb, Sb, 或 Mo, 或三价或更低价数的元素，如 Zn, Al, Mg, 或 Ca 作为杂质，可以将防护区延伸到紫外线 A 区。

对具有紫外线防护能力的无机物颗粒的形状没有特别限制，它们可以为球形，板状或针状。关于紫外线的散射性，主要由 Mie 散射表现，为了满足既可在可见光区中具有透明性，又在紫外线区中具有防护能力的要求，无机物的初级颗粒的平均粒径优选为 0.001 - 1.0 μm 。较优选平均粒径为 0.001 - 0.7 μm ，更优选 0.001 - 0.5 μm ，特别是 0.005 - 0.5 μm 。附带说明，平均粒径可通过采用电子显微镜的直接观测法（基于数量）测量。

在本发明中，由于对紫外线具有防护能力的无机物颗粒最好在其分散体中以易分散状态存在，因而无机物颗粒表面可以用其它物质涂覆，或者将它们用硅氧烷涂覆，或者所述的无机物颗粒可与分散助剂溶胶例如 Al_2O_3 溶胶，或与溶胶稳定剂一起掺合。例如，在使用 TiO_2 超细颗粒情况下，该超细颗粒的表面可以用一种或多种选自元素 Al, Si, Zr, Mg, Zn, Ce, Ti, 和 Fe 的氧化物或水合氧化物涂覆，以改善分散性。另一方面，超细颗粒的表面可以用硅氧烷处理，或者将超细颗粒与碱性稳定剂如 NH_3 一起掺合以稳定 TiO_2 溶胶态。还有，在超

5 细颗粒发明经表面改善达到良好分散的情况下，它们可用作原料。本发明中所用的溶胶是指用常规光学显微镜通常观测不到，但作为具有大于原子或低分子化合物的粒子的物质分散于液体之中（参见理化学辞典，第三版，岩波书店）。所述溶胶包括氧化铝的水溶胶，TiO₂超细颗粒的悬浮液等。

(2) 涂覆颗粒表面用的硅氧烷系分散剂

涂覆颗粒表面用的硅氧烷系分散剂可以使用一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷化合物。

10 改性硅氧烷包括聚醚改性的硅氧烷，烷基-芳烷基改性硅氧烷，烷基-芳烷基-聚醚改性硅氧烷，烷基-高级醇改性硅氧烷，醇改性硅氧烷，氟改性硅氧烷，长链烷基改性硅氧烷，氟烷基改性硅氧烷，烯化氧改性硅氧烷，环氧化物改性硅氧烷共聚物，硅亚苯基树脂改性硅氧烷共聚物，乙烯改性硅氧烷共聚物， α -甲基苯乙烯改性硅氧烷共聚物，碳硼烷改性硅氧烷共聚物，双酚A碳酸酯改性硅氧烷共聚物，烷
15 氧基硅烷改性硅氧烷共聚物，和其它改性硅氧烷。

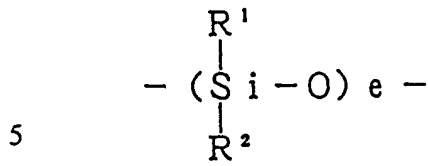
20 活性硅氧烷包括噁唑啉改性硅氧烷，氨基改性硅氧烷，氨基-聚醚改性硅氧烷，环氧基改性硅氧烷，环氧基-聚醚改性硅氧烷，羧基改性硅氧烷，羧基-聚醚改性硅氧烷，甲醇改性硅氧烷，巯基改性硅氧烷，苯酚改性硅氧烷，乙烯基改性硅氧烷，羟基改性硅氧烷，以及其它活性硅氧烷。

上述硅氧烷中，比较容易涂覆的硅氧烷的实例包括噁唑啉改性的硅氧烷，氨基改性硅氧烷，以及聚醚改性硅氧烷。特别容易涂覆的硅氧烷实例包括噁唑啉改性硅氧烷和氨基改性硅氧烷。这里，关于本发明中的采用分散剂进行的涂覆处理，从原理上讲，可采用利用例如颗粒表面与分散剂之间静电力的化学吸附法，以及利用例如采用颗粒作为晶种的分散剂的晶种凝聚的物理吸附法。
25

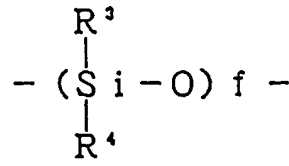
(3) 分散介质

关于硅氧烷系分散剂涂覆的防紫外线微粒的分散介质，可以使用硅油，这是由于硅氧烷系分散剂在分散介质中显示出高分散性。硅油
30 可以是挥发性的或非挥发性的硅油。其实例包括八甲基聚硅氧烷，十四甲基聚硅氧烷，甲基聚硅氧烷，高度聚合的甲基聚硅氧烷，甲基苯基聚硅氧烷，八甲基环四硅氧烷，十甲基环五硅氧烷等，三甲基甲硅

烷氧基硅酸酯和具有下列通式(1)或通式(2)表示的重复单元的有机聚硅氧烷:



(1)



(2)

(其中 R^1 和 R^2 各自代表具有 1-4 个碳原子的烷基; R^3 代表直链、支链、或环状的, 并具有 1-40 个碳原子的烷基, 烯基, 或氟代烷基; R^4 代表直链、支链、或环状的, 并具有 7-40 个碳原子的烷基, 烯基, 或氟代烷基; “e” 代表不小于 2 的数值, 以及 “f” 代表不小于 3 的数值, 其中 “e” 和 “f” 之和为数值 5-6000)。

这些硅油中, 优选使用八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷。附带说明, 上面所列举的硅油可以混合使用。

15 对紫外线具有防护能力的无机物颗粒, 硅氧烷分散剂和分散介质的优选组合可以为这些组合: 其中对紫外线有防护能力的无机物颗粒为 TiO_2 和/或 ZnO ; 硅氧烷系分散剂为一种或多种选自噁唑啉改性硅氧烷, 氨基改性硅氧烷, 和聚醚改性硅氧烷; 且分散介质为上文所列举的硅油。从紫外线防护剂的性能、稳定性和安全性方面来看, 更优选其中硅油为八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷的组合。

20 在本发明中, 防紫外线微粒或其分散体中可以含有不损害防紫外线微粒光学特性的量的对紫外线无防护能力的物质。

25 在本发明中, 在制备原料液混合物的过程中, 可以进一步加入与硅油具有良好相容性的极性溶剂, 从而使分散剂对无机物颗粒的涂覆更易进行。易涂覆的原因估计可能是极性溶剂在分散剂的极性官能团上的作用使得在颗粒表面的吸附作用增强。另外, 极性溶剂可以在碾磨处理和/或高压分散处理期间或之后加入。特别是, 从稳定性和安全性方面来看, 更优选乙醇用作极性溶剂。还有, 极性溶剂在微粒分散体中的浓度优选不超过 30% 重量。

30 在本发明中, 在通过碾磨处理和/或高压分散处理原料液混合物制备防紫外线微粒的方法中, 硅氧烷分散剂可以分批加入, 这样能够改善防紫外线微粒的分散性和防紫外线微粒分散体的稳定性。对分批

加入硅氧烷系分散剂的方法没有特别限制，并且依据无机物颗粒，硅氧烷系分散剂，和硅油的组合，和其用量而能适当进行。同样对硅氧烷分散剂的加入方法也没有特别限制，这种加入方法包括连续加入硅氧烷分散剂的方法和分批加入硅氧烷的方法，依据无机物颗粒，硅氧烷系分散剂，和硅油的组合，和其用量，这些方法可以适当进行。

2. 生产防紫外线微粒的方法

接下来，根据下面所述的每一步骤来阐述生产本发明防紫外线微粒的方法。

本发明生产方法步骤如下：（1）在硅油中分散防紫外线微粒得到防紫外线微粒分散体；和（2）通过进一步干燥防紫外线微粒分散体得到防紫外线微粒粉末产物。包括下列步骤：

具体讲，

(1) 生产防紫外线微粒分散体的步骤：

将包含对紫外线具有防护能力的一种或多种无机物颗粒，一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷系分散剂，和硅油的原料液混合物一起进行碾磨处理和/或高压分散处理，从而形成防紫外线微粒分散体；

(2) 生产上述防紫外线微粒分散体粉末产物的步骤：

(a) 将包含对紫外线具有防护能力的一种或多种无机物颗粒，一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷系分散剂，和硅油的原料液混合物一起进行碾磨处理和/或高压分散处理，从而形成防紫外线微粒分散体；和

(b) 干燥步骤(a)中所得的防紫外线微粒分散体。

在上述步骤(a)中，最好将对紫外线具有防护能力的无机物颗粒，硅氧烷系分散剂，和硅油的原料液混合物一起进行碾磨处理和/或高压分散处理，以破碎或粉碎包含无机物的颗粒，从而保持无机物颗粒在原料液混合物中的分散状态。磨的实例包括珠磨、沙磨和球磨等。高压分散装置的实例包括微米流化器(microfluidizers)和纳米流化器(nanomizer)。可用于磨如珠磨、沙磨和球磨的介质物料优选为玻璃，氧化锆，二氧化钛等，其中位径优选1mm或更下，更优选0.5mm或更小。在本发明中，对紫外线具有防护能力的无机物颗粒可以以微粒粉末产物和溶胶形式使用。在含有高颗粒浓度的原料液

混合物进行碾磨处理和/或高压分散处理的情况下，在进行上述处理之前，优选采用能粉碎微粒的分散装置进行初处理，其中的分散装置包括均匀混合器和均化器。进行初处理的原因为，通过粉碎聚集态的高浓度微粒，可以减少上述处理后二次处理的碾磨处理和/或高压分散处理需要的粉碎和分散负担，从而可以有效地进行粉碎和分散。混合原液混合物中包含无机物的颗粒的浓度优选为 0.1 - 40%重量，较优选 0.1 - 30%重量，更优选 0.1 - 27%重量。

本发明中的分散剂用量优选为 1 - 200 份重量，按相当于无机物的颗粒 100 重量份计。分散剂的用量较优选为 1 - 100 份重量，更优选 1 - 60 份重量。当分散剂的量低于 1 份重量时，分散剂的量就变得过少，结果显示不出分散性，从而难以抑制无机物颗粒的催化活性。但当分散剂的量超过 200 份重量时，分散剂的浓度就变得过高，结果不涂覆微粒表面的游离分散剂的量就多，进而严重抑制微粒在防紫外线微粒分散体中的分散，或者增加防紫外线微粒分散体的粘度。

进一步地，可以浓缩步骤(a)中得到的防紫外线微粒分散体。

此外，硅氧烷分散剂进行的涂覆可以与步骤(a)中的破碎或粉碎同时进行。

可用于本发明的硅氧烷分散剂包括一种或多种选自上文所列举的改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷化合物。

接下来，在防紫外线微粒粉末产品的生产方法中，对其步骤(b)中所用的干燥方法没有特别限制。例如，作为干燥方法，可采用诸如热风干燥和蒸馏处理之类方法。更优选的是，将所得的干燥产物磨成粉状。粉碎方法没有特别限制，并且包括例如像沙磨，刀型磨以及逆流喷射磨的方法。分级粉碎后得到的微粒使颗粒大小一致。此外，干燥和粉碎可同时进行，并且对这种方法也没有特别限制。例如，包括采用捏和机的方法。

在本发明中，重要的是通过碾磨处理和/或高压分散处理均匀分散并掺合原料液混合物。在本发明中，存在下列情况：(1)微粒是仅由一种无机物的颗粒组成的情况；和(2)微粒由两种以上无机物的颗粒组成的情况。

(1)在微粒是仅由一种无机物颗粒组成的情况下，其初级颗粒主要通过范得瓦耳斯力聚集，其表面被分散剂涂覆。

(2)在微粒是由两种或多种无机物的颗粒构成的情况下，其初级颗粒通过静电力和范得瓦耳斯力聚集，它们的表面被分散剂涂覆。

这里，在微粒是由两种以上无机物的颗粒构成的情况下，它们的组成比可根据所需要的紫外线防护区和对紫外线具有防护能力的微粒的吸收末端之间的关系适当选择。

按照上述方法，可以得到防紫外线微粒，其分散体，或其粉末产物。在本发明中，为了稳定地保持聚集颗粒的聚集态并使无机物的颗粒降至基本上无催化活性，将无机物的颗粒及其聚集颗粒的表面用分散剂涂覆。涂覆层的厚度水平基本上涂覆了颗粒表面上的活性位点，使无机物的颗粒和其聚集颗粒周围的介质没有表面作用为好。

如上所述，由于基本抑制了颗粒的表面活性，因而可以预防与颗粒表面接触的介质（例如化妆品基质，涂料等）变质。在将无机物的颗粒分散在各种介质中的情况下，很难防止催化活性这一问题。本发明提供了解决上述问题的方法。附带说明，用硅氧烷分散剂涂覆无机物颗粒的原理可以是物理吸附或化学吸附。从涂覆强度方面考虑，优选化学吸附。

上述防紫外线微粒在防紫外线微粒分散体中的浓度优选为 0.1 - 40%重量，较优选 0.1 - 30%重量，更优选 0.1 - 27%重量。其理由如下。当防紫外线微粒分散体中的微粒浓度低于 0.1%重量时，微粒的量就变得过少，从而难以显示出微粒本身的光学特性。另一方面，当浓度高于 40%重量时，由于其高浓度，微粒又难以分散到防紫外线微粒分散体中。

分散在上述防紫外线微粒分散体中的防紫外线微粒的聚集颗粒的形状不受任何限制。还有，防紫外线微粒优选具有 0.01 - 5.0 μm 平均分散粒径，较优选 0.01 - 1.0 μm ，更优选 0.02 - 1.0 μm ，特别是 0.05 - 1.0 μm 。进一步地，最为理想的是分散颗粒的平均粒径更优选 0.1 - 1.0 μm ，特别是 0.1 - 0.5 μm ，且最优选 0.15 - 0.5 μm 。另外，优选粒径分布应尽可能窄。当平均粒子尺寸超过 5.0 μm 时，由于粒径作用会引起可见光散射，从而会显著降低透明性和紫外线防护能力。附带说明，可以采用透射电子显微镜观测微粒形状，并采用光散射粒径分析仪（基于体积）测量分散颗粒的粒径。

3. 防紫外线微粒分散体和防紫外线微粒粉末产物

本发明的防紫外线微粒分散体和粉末产物可按照上述方法得到，其结构是其中初级颗粒和初级颗粒聚集体的聚集颗粒以混合状态存在，其中这些颗粒涂覆有分散剂。当这些颗粒的分散性较差时，微粒的光学性质就可能显示不出。另外，通过用上述分散剂形成涂覆层，可以基本上抑制包含无机物的微粒的催化活性，这样颗粒就能够稳定地分散在任意的介质内，而不会使介质变质。

关于本发明防紫外线微粒粉末产物的形状及大小，没有特别限制。根据不同情况，可以使用不同的形状和大小。例如，当用作化妆品粉末产物时，从皮肤手感和易操作性方面来看，优选使用粒径在亚微米 - 10 微米范围内的球形颗粒，而从对皮肤的粘性，在皮肤上的展开性以及操作性的角度来看，优选使用具有上述给定大小范围的板状颗粒。还有，用于生产防紫外线微粒分散体的硅油可用作化妆品基质物料用的硅油。在这种情况下，所得到的粉末产物无粉末手感，这是用常规无机紫外线防护剂所不能享受的特种皮肤手感。

本发明的防紫外线微粒分散体或防紫外线微粒粉末产物的光学性质，可以通过例如用紫外 - 可见光光谱分析法测量透光率进行定量评价。

作为本发明防紫外线微粒的优选的紫外线防护能力，其中透光率如下测定：将防紫外线微粒分散体或防紫外线微粒粉末产物悬浮在油剂中，采用光程距离为 1mm 的光学容器通过紫外 - 可见光光谱法测量透光率，在 800nm 波长处测量不小于 80% 的透光率，在 400nm 波长处测量不小于 15% 的透光率，以及在 380nm - 300nm 范围内的波长下测量不大于 5% 的透光率。通过具有上述性质，特别是可以在可见光区内令人满意地获得高透明性，并且在紫外线区满意地获得高防护能力。

按照下文所具体描述的紫外 - 可见光光谱分析法进行评估。

将本发明的防紫外线微粒分散体或防紫外线微粒粉末产物悬浮在硅油中，制备具有任意在 800nm 波长处具有不小于 80% 的透光率的浓度的微粒悬浮液。制备均匀悬浮液，搅拌微粒并采用例如超声波分散仪等装置充分分散。将上述悬浮液填装在光程距离为 1mm 的光学容器内。光学容器在紫外线区和可见光区无吸收作用，也不发生散射作用，例如，可使用石英池。采用紫外 - 可见光分光光度计测量透

过光学容器的透光率。在此方法中，在填充悬浮微粒之前，采用仅填充有介质的同等光学容器作为对照以除去背景。

还有，本发明的防紫外线微粒基本上无催化活性，例如，这可以用下述方法证实。具体地说，将防紫外线微粒分散在白凡士林中，使无机物的颗粒的浓度为1%重量，然后采用紫外线光源（“ENB-260C/J”，SPECTRONICS 公司制造），用中心波长为312nm的紫外线照射处理所得混合物60分钟，以确定白凡士林是否发生变色。在白凡士林受催化活性不利影响的情况下，颜色从白色变成茶色，因此用上述方法很容易确定。

因此，在本发明说明书中，术语“基本上无催化活性的防紫外线微粒”是指其催化活性被抑制到实践中催化活性不构成问题之程度的防紫外线颗粒。例如，在用上述方法测试催化活性时，未发现凡士林的颜色发生变化。

4. 化妆品

本发明的化妆品制备如下：除上述有防紫外线微粒的分散体和防紫外线微粒的粉末产品外，可适当地掺合化妆品中常用的各种添加剂。其实例包括如下：

(1)无机粉末，例如滑石，高岭土，绢云母，白云母，金云母，鳞云母，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，二氧化硅，羟基磷灰石，沸石，一氯化硼，以及陶瓷粉末。

(2)有机粉末，例如尼龙粉末，聚乙烯粉末，聚苯乙烯粉末，苯并胍胺树脂粉末，聚四氟乙烯粉末，联苯乙烯-苯聚合物粉末，环氧树脂粉末，丙烯酸类树脂粉末，以及微晶纤维素。

(3)无机白色颜料，例如氧化钛和氧化锌；无机红色颜料，例如氧化铁（红色氧化铁）和钛酸铁等；无机棕色颜料，例如 γ -氧化铁等；无机黄色颜料，例如黄色氧化铁和黄赫石等；无机黑色颜料，例如黑色氧化铁和碳黑等；无机紫色颜料，例如锰紫和钴紫等；无机绿色颜料，例如氧化铬，氢氧化铬，和钛酸钴等；无机蓝色颜料，例如群青和普鲁士蓝；珍珠状染料，例如二氧化钛涂覆的云母，二氧化钛涂覆的氧氯化铋，氧氯化铋，二氧化钛涂覆的滑石，鱼鳞片，有色二氧化钛涂覆的云母等；以及金属粉末颜料，例如铝粉和铜粉。

(4) 有机颜料, 包括颜料红 201, 颜料红 202, 颜料红 204, 颜料红 205, 颜料红 220, 颜料红 226, 颜料红 228, 颜料红 405, 颜料橙 203, 颜料橙 204, 颜料黄 205, 颜料黄 401, 和颜料蓝 404; 包括下列染料的铬色淀、钡色淀、和铝色淀在内的有机颜料: 颜料红 3, 5 颜料红 104, 颜料红 106, 颜料红 227, 颜料红 230-(1), 颜料红 230-(2), 颜料红 401, 颜料红 505, 颜料橙 205, 颜料黄 4, 颜料黄 5, 颜料黄 202-(1), 颜料黄 202-(2), 颜料黄 203, 颜料绿 3, 和颜料蓝 1.

(5) 天然颜料, 如叶绿素和 β -胡萝卜素.

10 (6) 各种烃类, 高级脂肪酸, 脂肪及油, 酯, 高级醇, 和蜡, 例如角鲨烷, 石蜡, 液体石蜡, 凡士林, 微晶蜡, 地蜡, 白地蜡, 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-乙基己酸十六烷基酯, 棕榈酸 2-乙基己酯, 肉豆蔻酸 2-辛基十二烷基酯, 新戊二醇二-2-乙基己酸酯, 甘油三-2-乙基己酸酯, 15 油酸 2-辛基十二烷基酯, 肉豆蔻酸异丙酯, 甘油三异硬脂酸酯, 三椰子油脂肪酸甘油酯, 橄榄油, 鳄梨油, 山茶油, 霍霍巴油, 蜂蜡, 鲸蜡, 巴西棕榈蜡, 肉豆蔻酸十四烷基酯, 水貂油, 和羊毛脂; 硅油如挥发性硅油和非挥发性硅油.

20 (7) 可以加入适当量诸如紫外线吸收剂之类的下列紫外线保护剂.

1) 苯甲酸衍生物:

对-氨基苯甲酸 (PABA), 单对-氨基苯甲酸甘油酯, 对-N, N-二丙氧基氨基苯甲酸乙酯, 对-N, N-二甲氨基苯甲酸乙酯, 对-N, N-二甲氨基苯甲酸丁酯, 对-N, N-二甲氨基苯甲酸辛酯等.

25 2) 氨基甲酸衍生物:

N-乙酰基氨基甲酸高盖酯等.

3) 水杨酸衍生物:

水杨酸戊酯, 水杨酸盖酯, 水杨酸高盖酯, 水杨酸辛酯, 水杨酸苯酯, 水杨酸苄酯, 水杨酸对-异丙醇苯酯等.

30 4) 肉桂酸衍生物:

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 -氰基- β -苯基肉桂酸乙酯, α -氰基- β -苯基肉桂酸 2-乙基己酯, 单-2-乙基己酰基-二-对-甲氧基肉桂酸甘油酯等。

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-磺酸酯, 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-羟基-3-羧基二苯酮等。

6) 其它紫外线吸收剂:

3-(4'-甲基亚苄基)d, 1-樟脑, 3-亚苄基 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-甲基苯基苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑, dibenzarsine, dianisoyl 甲烷, 4-甲氧基 4'-叔丁基二苯甲酰基甲烷, 5-(3, 3'-二甲基-2-降冰片亚基(norbornylidene))-3-戊烷-2-酮, 1-(3, 4-二甲氧基苯基)-4, 4'-二甲基-1, 3-戊二酮等。

(8) 同样, 还可以使用适当量表面活性剂。

表面活性剂的实例包括聚氧乙烯烷基醚, 聚氧乙烯脂肪酸酯, 聚氧乙烯脱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, 磷酸烷基酯, 聚氧乙烯烷基磷酸酯, 脂肪酸的碱金属盐, 脱水山梨糖醇脂肪酸酯, 脂肪酸甘油酯和硅氧烷基表面活性剂, 例如聚醚改性的硅氧烷。

(9) 另外, 还可以使用适当量水溶性多元醇。水溶性多元醇的实例是分子内含有两个以上羟基基团的水溶性多元醇, 包括乙二醇, 丙二醇, 1, 3-丁二醇, 1, 4-丁二醇, 一缩二丙二醇, 聚甘油, 例如二甘油, 三甘油, 和四甘油, 葡萄糖, 麦芽糖, 麦芽糖醇, 蔗糖, 果糖, 木糖醇, 山梨糖醇, 麦芽三糖, 苏糖醇(threitol), 赤藓醇, 和衍生自降解淀粉的糖醇。

(10)此外, 还可加入适当量其它化妆品添加剂, 包括氨基酸, 如赖氨酸和精氨酸等; 有机酸, 如乳酸, 柠檬酸, 琥珀酸, 和乙醇酸等, 及其有机盐; 树脂, 如醇酸树脂和尿素树脂等; 增塑剂, 如樟脑和柠檬酸三丁酯等; 抗氧化剂, 如 α -生育酚; 防腐剂, 如对-羟基苯甲酸丁酯和对-羟基苯甲酸甲酯; 植物提取物, 这些植物如矢车菊, 药蜀葵根和欧亚小连翘, 药物组分如维生素 A 和尿囊素; 粘合剂如黄原胶和角叉胶; 以及香精。

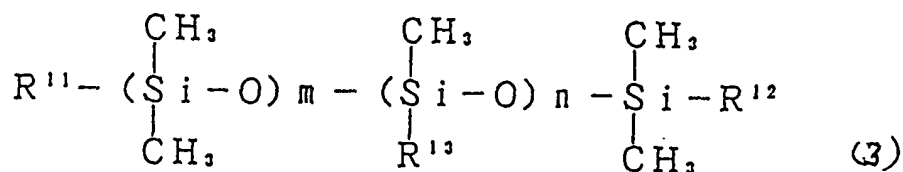
为了改善使用感并享受紫外线防护作用的连续性, 可以在本发明的化妆品中掺入硅氧烷油和醚改性的硅氧烷。

对硅氧烷油没有特别的限制, 只要它们是常用于掺入化妆品中的那些即可。其实例包括八甲基聚硅氧烷, 十四甲基聚硅氧烷, 甲基聚硅氧烷, 高聚合甲基聚硅氧烷, 甲基苯基聚硅氧烷, 八甲基环四硅氧烷, 十甲基环五硅氧烷, 三甲基甲硅烷氧基硅酸酯, 以及具有上述通式(1)或通式(2)所示重复单元的有机聚硅氧烷。

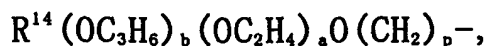
化妆品组合物中, 上述硅氧烷油的量为 2-80wt.%, 优选 5-50wt.%, 更优选 8-40wt.%。

对醚改性的硅氧烷也没有特别限制, 只要求它们为其中至少部分硅氧烷被具有醚键的基团所取代的化合物。其实例包括下列, 它们可以单独使用也可以两种以上组合使用。

所述醚改性的硅氧烷的具体实例包括下列化合物(I)-(III):
(I)具有下述通式(3)结构的醚改性硅氧烷:



其中 R^{11} , R^{12} , 和 R^{13} 中至少一个代表下述通式基团:



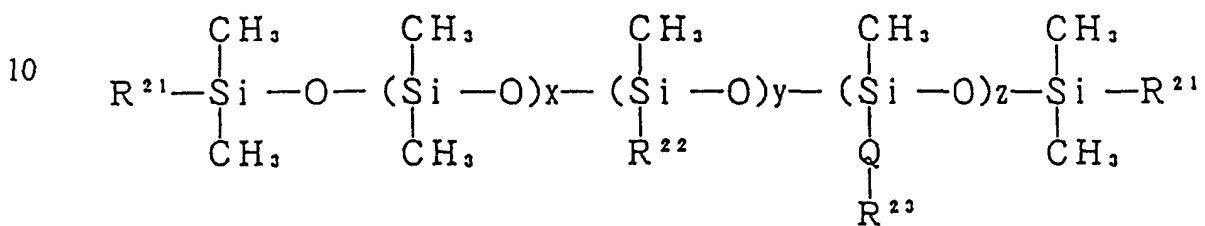
其中 R^{14} 代表氢原子或具有 1-12 个碳原子的烷基; “a” 和 “b” 是平均值, 独立地代表数值 0-35; 而 p 代表数值 1-5, 余下的基团各自代表甲基; “m” 和 “n” 为平均值, 其中 “m” 代表数值 1-200, 而 “n” 则代表数值 0-50。

其中, 优选分子量为 2000-5000 的那些, 其中取代基 R^{11} - R^{13} 的

量占到 5-40%。另外，在通式 (3) 中，所优选的醚改性硅氧烷中，“m”为 5-80，“n”为 0-2，“a”为 9-10，“b”等于 0，“p”等于 3，且 R¹⁴ 代表氢原子，或者优选其中“m”为 90-110；“n”等于 0，“a”为 11-13，“b”等于 0，“p”等于 3，且 R¹⁴ 代表氢原子的醚改性硅氧烷。

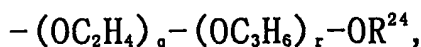
通式 (3) 所示的醚改性硅氧烷的具体实例包括市售的“SH-3775”系列产品 (Toray-Dow Corning 公司生产)。

(II) 具有下述通式 (4) 的聚醚-烷基改性的硅氧烷:



(4)

其中 R²¹ 代表具有 1-5 个碳原子的烃基，R²² 代表具有 6-16 个碳原子的烃基，Q 代表亚烷基，R²³ 代表下式基团:



其中 R²⁴ 代表氢原子或低级烷基，“q”和“r”各自代表能满足 q ≤ r 关系要求的数值，其中 -(OC₂H₄)_q-(OC₃H₆)_r 部分的分子量为 600-3500；z 代表数值 1-3；x 和 y 各自代表能满足 x < 3y 且 x + y + z = 30-400 关系的数值，其条件是 -(OC₂H₄)_q-(OC₃H₆)_r 部分的总重量不得超出上述通式 (4) 的聚醚-烷基改性硅氧烷总重量的三分之一。

通式 (4) 中，R²¹ 所示的具有 1-5 个碳原子的烃基包括具有 1-5 个碳原子的烷基或烯基。其实例包括甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，戊基，或乙烯基，其中优选甲基。另外，R²² 所示的具有 6-16 个碳原子的烃基包括直链烷基，例如己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十四烷基，十六烷基；支链烷基，例如异辛基，仲-辛基，2-乙基己基，其中优选十二烷基。附带说明，在 y 大于 1 的情况下，对于各重复单元，R²² 可以任选相同或不同。

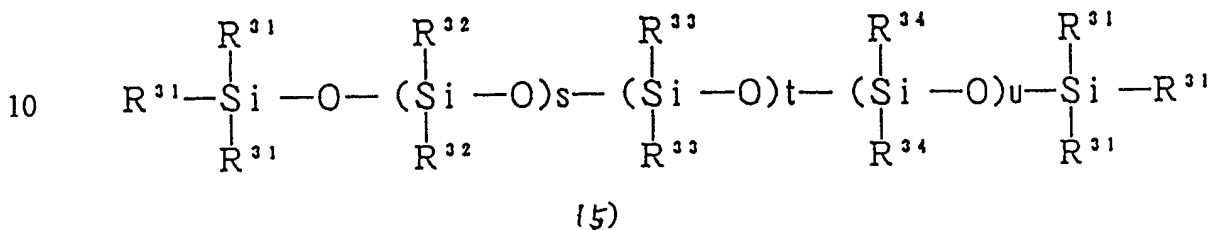
通式 (4) 中 Q 所示的亚烷基的实例包括亚甲基，亚乙基，亚丙基，三亚甲基，以及四亚甲基，其中优选亚丙基和三亚甲基。

在通式 (4) 中，包括在 R²³ 所示基团内的基团 R²⁴ 代表氢原子或低级烷基 (例如，甲基，乙基，丙基，异丙基，或丁基)，其中优选氢

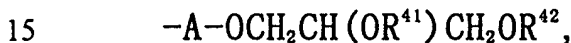
原子。另外，“q”和“r”的优选数值为 $q = 15$ 和 $r = 0$ ；或 $q = r = 25$ ；或 $q = 29$ 和 $r = 7$ 。

具有通式(4)的聚醚-烷基改性的硅氧烷的具体实例包括 Toray Dow Corning 公司生产的“DC Q2-2500”(月桂基甲基酮(laurylmethicone)共聚醇；通式(4)中的 R^{21} 代表甲基， R^{22} 代表十二烷基，以及 x 等于 0)。

(III) 具有下述通式(5)的烷基甘油醚改性的硅氧烷：



其中 R^{31} ， R^{32} ， R^{33} ，和 R^{34} 中的至少一个代表通式(6)基团：



其中 A 代表具有 3-20 个碳原子的二价烃基； R^{41} 和 R^{42} 各自独立地代表氢原子或具有 1-5 个碳原子的烃基，其条件是 R^{41} 和 R^{42} 中任意一个为氢原子；

并且其中的余下基团各自代表具有 1-30 个碳原子的直链、支链、或环状烃基，或下式基团：



其中 B 代表含有醚键和/或酯键的二价烃基； R^{43} 代表具有 1-30 个碳原子的直链、支链或环状烃基；

其中“s”，“t”，和“u”各自代表数值 0-200，并且当 $s + t + u = 0$ 时，一个以上 R^{31} 代表上文所定义的通式(6)基团，但不包括下述情况：其中至少一个具有通式(6)的 R^{31} 为这样基团，即其中的 A 为三亚甲基， R^{41} 和 R^{42} 各自代表氢原子；并且余下的取代基 R^{31} ， R^{32} ， R^{33} 和 R^{34} 各自代表甲基。

通式(6)中，A 所示的具有 3-20 个碳原子的二价烃基的实例包括直链亚烷基，例如三亚甲基，四亚甲基，五亚甲基，六亚甲基，七亚甲基，八亚甲基，九亚甲基，十亚甲基，十一亚甲基，十二亚甲基，十四亚甲基，十六亚甲基，十八亚甲基；以及支链亚烷基，例如亚丙

基, 2-甲基三亚甲基, 2-甲基四亚甲基, 2-甲基五亚甲基, 和 3-五亚甲基基团。R⁴¹和 R⁴²所示的具有 1-5 个碳原子的烃基的实例包括直链、支链、或环状烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 戊基, 仲丁基, 叔丁基, 新戊基, 和环戊基。另外, B 所示的含有醚键和/或酯键的二价烃基的实例包括下列各式基团:

$-(\text{CH}_2)_h-(\text{OC}_2\text{H}_4)_i-(\text{OC}_3\text{H}_6)_j-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-$, 和 $-(\text{CH}_2)_h-\text{COO}-$, 其中“h”代表整数 3-20, 且“i”和“j”各自代表数值 0-50。

此外, R⁴³所示的具有 1-30 个碳原子的直链、支链、或环状烃基的实例包括直链烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十四烷基, 十六烷基, 10 十八烷基, 二十烷基, 二十二烷基 (doeicosyl), 二十四烷基, 二十六烷基, 二十八烷基, 以及三十烷基; 支链烷基, 例如异丙基, 仲丁基, 叔丁基, 新戊基, 1-乙基丙基, 和 1-庚基癸基; 以及环烷基, 例如环戊基, 环己基, 枞基, 和胆甾基。

15 通式 (5) 所示的烷基甘油醚改性的硅氧烷可常用日本专利特开平 4-108795 中公开的方法生产。

在化妆品组合物中, 上述醚改性的硅氧烷的量优选为 0.05 - 20 wt.%, 特别是 1 - 10 wt.%。

20 尽管本发明的防紫外线微粒在化妆品组合物内的量取决于所生产的化妆品的种类, 但该含量优选为 0.01 - 50 wt.%, 更优选 0.05 - 40 wt.%, 特别是 0.1 - 30 wt.%. 当防紫外线微粒的量低于上述范围的下限时, 将不能达到对紫外线的充分屏蔽作用, 而当该含量超出上述范围的上限时, 用作化妆品时就会失去良好的皮肤触觉。当使用防紫外线微粒分散体或其粉末产品的物料作为化妆品时, 就要测定防紫外线微粒的含量, 以满足化妆品中所具体指明的上述防紫外线微粒含量。

30 本发明化妆品可以配制成常规方法制备的各种形式。尽管对这些形式没有特别限制, 但可用作各种化妆品, 包括洗剂, 乳剂, 霜剂, 软膏剂, 气溶胶型化妆品, 粉底, 粉末眼影, 乳化型粉底, 以及口红等。

按照手册中所述的基本测试方法, 常用“SPF-290”型分析仪 (The Optmetrics Group 制造) 测量本发明化合物的 SPF 和 PFA。附带说明,

PFA 在手册中是指“平均 UVA 保护因子”。从在紫外线区 (B 区) 中充分显示出防护作用的观点来看, SPF 优选不小于 3, 较优选不小于 8, 更优选不小于 10, 尤其是不小于 13。同上所述, 根据在紫外线区 (A 区) 中充分显示出防护作用的观点, PFA 优选不低于 1.5。

- 5 本发明常用下文所给出的本发明具体实施例进一步详细说明, 但本发明并不受这些实施例的限制。在下列实施例中, 术语“分散有微粒的硅氧烷油”是指防紫外线微粒的分散体。

实施例 1

10 将 25.0g 噁唑啉改性的硅氧烷 (“OS96-20”, 花王 (株) 生产) 溶于 925.0g 硅油 (“SH244”, Toray · Dow Corning (株) 生产; 折射率: 1.39; 八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷混合物) 的溶液加到 50.0g 二氧化钛超细颗粒粉末内 (“MT-600B”, TAYCA (株) 生产; 金红石型; 初级颗粒的平均粒径: $0.05\ \mu\text{m}$), 得到原料液混合物 (具体讲, 原料液混合物中 TiO_2 的浓度为 5% 重量, 并且上述原料液混合物中无机颗粒含量为 5% 重量)。

15 然后混合 325g 玻璃珠 (“BZ-01”, 井内盛荣堂 (株) 生产; 平均粒径: 0.1 mm) 和 175g 上面所制备的原料液混合物, 将所得到的液体混合物用球磨机 (“TSG-6H”, Igarashi Kikai 公司生产) 处理 6 小时, 搅拌旋转速度为 2000 r.p.m.。随后除去玻璃珠, 得到 TiO_2 微粒的硅油分散体 (无机颗粒混合物的浓度为 5% 重量)。

20 关于所得到的 TiO_2 微粒的硅油分散体, 采用激光多普勒型粒度分析仪 (“DLS-700”, 大塚电子 (株) 生产), 测量处理后的 TiO_2 微粒的分散颗粒粒径。结果发现, 平均粒径为 $0.20\ \mu\text{m}$ (以体积计)。

25 采用透射电子显微镜观测处理后的分散 TiO_2 微粒。结果, 发现 TiO_2 超细微粒聚集体 (平均粒径 (按数量计): $0.05\ \mu\text{m}$), 推测它们具有这种结构, 即聚集体上涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说, 就是颗粒为涂覆有噁唑啉改性硅氧烷的 TiO_2 聚集颗粒 (带隙能: 约 3.3 eV; 折射率: 约 2.71)。

30 将处理后的 TiO_2 微粒分散于白凡士林 (和光纯药 (株) 生产), 使得 TiO_2 在包含白凡士林和 TiO_2 微粒的硅油分散体的混合物中的浓度为 1% 重量。利用紫外光源 (“ENB-260C/J”, SPECTONICS 公司生产), 用中心波长为 312nm 的紫外线照射处理所得混合物 60 分钟。

结果, 对于含 TiO_2 微粒的分散液, 没有观测到白凡士林颜色变化, 这表明, 在 TiO_2 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.92g 上述硅油加到 0.08g 所得的 TiO_2 微粒硅油分散液中, 进行稀释和分散。随后, 采用紫外-可见光光度计 (“UV-160A”, 岛津制作所(株)制造)测量所得分散液的透光率, 其中使用光程为 1mm 的池子。结果示于图 1 中。

在此图中, 在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时, 在波长为 400-800nm 的全部可见光区内, 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值, 其中在 400nm 处的透光率为 25%, 在 800nm 处的透光率为 95%。因此, 如此产生的 TiO_2 微粒硅油分散液在可见光区内具有高透明性, 而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 2

将 17.5g 噁唑啉改性硅氧烷(与实施例 1 相同)溶于 932.5g 硅油(与实施例 1 相同)的溶液加到 50.0g 氧化锌超细颗粒粉末内 (“FINEX 75”, 堺化学工业株式会社; 初级颗粒的平均粒径: 0.01 μm), 得到原料液混合物(具体讲, 原料液混合物中的 ZnO 浓度为 5% 重量, 且上述起始物料液体混合物中无机颗粒的含量为 5% 重量)。

然后混合 325g 玻璃珠(与实施例 1 相同)和 175g 上面所制备的原料液混合物, 将所得到的混合物用与实施例 1 相同的球磨机处理 6 小时, 搅拌旋转速度为 2000 r.p.m.. 随后除去玻璃珠, 得到 ZnO 微粒的硅油分散液(无机颗粒混合物的浓度为 5% 重量)。

关于所得到的微粒硅油分散液, 采用与实施例 1 相同的激光多普勒型粒度分析仪, 测量处理后的 ZnO 微粒的分散粒径。结果发现, 平均粒径为大约 0.21 μm (以体积计)。

采用透射电子显微镜观测处理后的分散 ZnO 微粒。结果, 发现 ZnO 超细微粒聚集体(平均粒径(按数量计): 0.01 μm), 推测它们具有这种结构, 即聚集体上涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说, 就是颗粒为涂覆有噁唑啉改性硅氧烷的 ZnO 聚集颗粒(带隙能: 约 3.2 eV; 折射率: 约 1.99)。

将处理后的 ZnO 微粒分散于白凡士林(与实施例 1 相同), 使得 ZnO 在包含白凡士林和 ZnO 微粒的硅油分散体的混合物中的浓度为

1%重量，并按照和实施例 1 相同的方式进行试验。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明，ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.5g 上述硅油加到 0.5g 所得的 ZnO 微粒硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用和实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 2 中。

在该图中，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400-800nm 的全部可见光区内，微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 40%，在 800nm 处的透光率为 92%。因此，如此产生的 ZnO 微粒硅油分散液在可见光区内具有高透明性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 3

将 10g 氨基改性硅氧烷（“X-22-9261”，信越 Silicone Corporation 生产；分子量：30000；以及氨基当量：4980）溶于 940.0g 硅油（与实施例 1 相同）的溶液加到 7.1g 二氧化钛超细颗粒粉末（“TTO-51(A)”，石原产业（株）生产；金红石型；初级颗粒的平均粒径：0.03 μm ）和 42.9g 氧化锌超细颗粒粉末内（“FINEX 75”，界化学工业株式会社生产；初级颗粒的平均粒径：0.01 μm ）内，得到原料液混合物（具体讲，该原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为 0.71% 重量和 4.29% 重量，且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 5% 重量）。

然后混合 325g 玻璃珠（与实施例 1 相同）和 175g 上面所制备的原料液混合物，将所得到的混合物用与实施例 1 相同的球磨机处理 6 小时，搅拌旋转速度为 2000 r. p. m.。随后除去玻璃珠，得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液（无机颗粒混合物的浓度为 5% 重量）。

关于所得到的微粒硅油分散液，采用与实施例 1 相同的激光多普勒型粒度分析仪，测量处理后的 TiO_2/ZnO 微粒的分散粒径。结果发现，平均粒径为大约 0.21 μm （以体积计）。

采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果，发现 TiO_2 超细颗粒（平均粒径（按数量计）：0.03 μm ）和 ZnO 超细微粒（平均粒径（按数量计）：0.01 μm ）的聚集体，推测它们具有这种结构，其中聚集体分散并固定在氨基改性硅氧烷中，并且其表面还涂覆有氨基改性硅氧

烷。换句话说，就是颗粒为包含 TiO_2 (带隙能：约 3.3 eV；折射率：约 2.71) 和 ZnO (带隙能：大约 3.2 eV；折射率：大约 1.99) 的 TiO_2/ZnO 微粒。

上述微粒中， TiO_2 和 ZnO 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm^3 和 5.78 g/cm^3 ，每种颗粒的比例由在原料液组成比计算可得分别为 20.0% (体积) 和 80.0% (体积)。其中，上述微粒的折射率大约为 2.13，折射率是根据每种颗粒的体积比计算的。

将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同)，使得 TiO_2 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量，并按照和实施例 1 相同的方式进行试验。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明，在 TiO_2/ZnO 微粒中，催化活性基本上得到抑制。

将 9.82g 上述硅油加到 0.18g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用和实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 3 中。

在该图中，在 250-305nm 波长范围内的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400-800nm 的全部可见光区内，微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 16%，在 800nm 处的透光率为 81%。因此，如此产生的 TiO_2/ZnO 微粒硅油分散液在可见光区内具有高透明性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 4

将 10g 噁唑啉改性硅氧烷 (与实施例 1 相同) 溶于 940.0g 硅油 (与实施例 1 相同) 的溶液加到 7.1g 二氧化钛超细颗粒粉末 (“MT-600SA”，TAYCA COEPORATION 生产；金红石型；初级颗粒的平均粒径： $0.05 \mu\text{m}$) 和 42.9g 氧化锌超细颗粒粉末内 (精细锌花 (fine zinc flower)，堺化学工业株式会社生产；初级颗粒的平均粒径： $0.02 \mu\text{m}$) 内，得到原料液混合物 (具体讲，原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为 0.71% 重量和 4.29% 重量，且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 5% 重量)。

采用均化器 (“T.K.-ROBOMICS”，特殊机化 (株) 生产) 预处理所制备的原料液混合物，以 12000r.p.m. 处理 90 分钟。随后，在

7000 r. p. m. 搅拌下, 将预处理过的原料液混合物进一步用磨 (“DYNO Mill KDL-PILOT”, Willy A Bachofen AG 制造) 以 3600 r. p. m. 搅拌旋转速度分散处理, 其中溶液: 介质比为 600cc: 1200cc (介质: (株) 井内盛荣堂制 B2-01: 平均粒径: 0.1mm), 在 DYNO MILL 中
5 每一运转的平均保留时间为 8 分钟, 处理步骤进行三次, 得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液 (无机颗粒混合物的浓度为 5% 重量)。

利用旋转蒸发器, 在 80°C 下蒸馏处理上述微粒硅油分散液, 浓缩至大约 12.5% 重量微粒浓度。然后, 采用均化器以 9000 r. p. m. 分散所得混合物 15 分钟。接着, 再次采用旋转蒸发器, 在 80°C 下蒸馏浓
10 缩微粒硅油分散液, 然后将所得混合物用均化器以 9000 r. p. m. 分散 15 分钟, 得到含微粒的硅油分散液 (微粒: 20.8% 重量)。

关于所得到的 TiO_2/ZnO 微粒硅油分散液, 采用与实施例 1 相同的激光多普勒型粒度分析仪, 测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现, 平均粒径为大约 $0.20\mu\text{m}$ (以体积计)。

15 采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果, 发现 TiO_2 超细颗粒 (平均粒径 (按数量计): $0.05\mu\text{m}$) 和 ZnO 超细微粒 (平均粒径 (按数量计): $0.06\mu\text{m}$) 的聚集体, 推测它们具有这种结构, 其中聚集体分散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中, 并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说, 就是颗粒为包含 TiO_2 (带隙能: 约 3.3 eV; 折射率: 约
20 2.71) 和 ZnO (带隙能: 大约 3.2 eV; 折射率: 大约 1.99) 的 TiO_2/ZnO 微粒。

上述微粒中, TiO_2 和 ZnO 的颗粒的比例分别为 20.0% (体积) 和 80.0% (体积), 这是根据在起始微粒液体混合物中的组成比计算得到的, 其中 TiO_2 和 ZnO 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm^3 和 5.78 g/cm^3 。
25 上述微粒的折射率大约为 2.13, 折射率是根据每种颗粒的体积比计算得到的。

将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同), 使得 TiO_2 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量, 并按照和实施例 1 相同的方式进行测试。结果, 没有观测到白
30 凡士林颜色发生变化, 这表明, TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.957g 上述硅油加到 0.043g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒硅油分散

液中，进行稀释和分散。随后，采用和实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 4 中。

在该图中，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400-800nm 的全部可见光区内，TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 21%，在 800nm 处的透光率为 88%。因此，如此生产的 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 5

10 将 12.5g 噁唑啉改性硅氧烷（与实施例 1 相同）溶于 937.5g 硅油（与实施例 1 相同）的溶液加到 7.1g 二氧化钛超细颗粒粉末（“TTO-51(A)”，石原产业（株）生产；金红石型；初级颗粒的平均粒径：0.03 μm）和 42.9g 氧化锌超细颗粒粉末内（“FZN”，花王（株）生产；初级颗粒的平均粒径：0.15 μm）内，得到原料液混合物（具体讲，原料液混合物中 TiO₂ 与 ZnO 的浓度分别为 0.71% 重量和 4.29% 重量，且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 5% 重量）。

以与实施 4 相同的方式处理上面所制备的原料液混合物，得到 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液（无机颗粒混合物的浓度为 5% 重量）。

20 利用旋转蒸发器，在 80℃ 下蒸馏处理上述微粒的硅油分散液，浓缩至大约 12% 重量微粒浓度。然后，采用均化器以 9000 r.p.m. 分散所得混合物 15 分钟。接着，再次采用旋转蒸发器，在 80℃ 下蒸馏浓缩微粒的硅油分散液，然后将所得混合物用均化器以 9000 r.p.m. 分散 15 分钟，得到微粒的硅油分散液（微粒：20.8% 重量）。

25 关于所得到的 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液，采用与实施例 1 相同的激光多普勒型粒度分析仪，测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现，平均粒径为大约 0.25 μm（以体积计）。

30 采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果，发现 TiO₂ 超细颗粒（平均粒径（按数量计）：0.03 μm）和 ZnO 超细微粒（平均粒径（按数量计）：0.05 μm）的聚集体，推测它们具有这种结构，其中聚集体分散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中，并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说，就是颗粒为包含 TiO₂（带隙能：约 3.3 eV；折射率：约

2.71) 和 ZnO (带隙能: 大约 3.2 eV; 折射率: 大约 1.99) 的 TiO₂/ZnO 微粒。

上述微粒中, TiO₂ 和 ZnO 颗粒的比例分别为 20.0% (体积) 和 80.0% (体积), 这是根据在起始微粒液体混合物中的组成比计算得到的, 其中 TiO₂ 和 ZnO 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm³ 和 5.78 g/cm³。上述微粒的折射率大约为 2.13, 折射率是根据每种颗粒的体积比计算得到的。

将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同), 使得 TiO₂ 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量, 并按照和实施例 1 相同的方式进行测试。结果, 没有观测到白凡士林颜色发生变化, 这表明, TiO₂/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.955g 上述硅油加到 0.045g 所得的 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液中, 进行稀释和分散。随后, 采用和实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 5 中。

在该图中, 在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时, 在波长为 400 - 800nm 的全部可见光区内, TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值, 其中在 400nm 处的透光率为 28%, 在 800nm 处的透光率为 89%。因此, 如此生产的 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性, 而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 6

按照和实施例 5 相同的方式制备原料液混合物并对其进行处理, 得到 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液 (无机颗粒浓度: 5% 重量)。

采用真空干燥器, 在 50℃ 和 300 Torr 的条件下干燥上述的微粒硅油分散液 24 小时, 得到微粒的粉末产物。

将所得的 TiO₂/ZnO 微粒的粉末产物分散于硅油 (与实施例 1 相同)。对于所得到的 TiO₂/ZnO 微粒的硅油分散液, 采用与实施例 1 相同的激光多普勒型粒度分析仪测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现, 平均粒径为大约 0.25μm (以体积计)。

采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果, 发现 TiO₂ 超细颗粒 (平均粒径 (按数量计): 0.03μm) 和 ZnO 超细微粒 (平均粒径 (按数

量计): 0.05 μm) 的聚集体, 推测它们具有这种结构, 其中聚集体分散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中, 并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说, 就是颗粒为包含 TiO_2 (带隙能: 约 3.3 eV; 折射率: 约 2.71) 和 ZnO (带隙能: 大约 3.2 eV; 折射率: 大约 1.99) 的 TiO_2/ZnO 5 微粒。

上述微粒中, TiO_2 和 ZnO 颗粒的比例分别为 20.0% (体积) 和 80.0% (体积), 这是根据起始微粒液体混合物中的组成比计算得到, 其中 TiO_2 和 ZnO 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm^3 和 5.78 g/cm^3 。上述微粒的折射率大约为 2.13, 折射率根据每种颗粒的体积比计算得到。

10 将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同), 使得 TiO_2 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒粉末产物的混合物中的总浓度为 1% 重量, 并以与实施例 1 相同的方式进行测试。结果, 没有观测到白凡士林颜色发生变化, 这说明, TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

15 将 9.985g 上述硅油加到 0.015g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中, 进行稀释和分散。随后, 采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 6 中。

在该图中, 在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时, 在波长为 400-800nm 的全部可见光区内, TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值, 其中在 20 400nm 处的透光率为 32%, 在 800nm 处的透光率为 94%。因此, 如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性, 而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 7

25 将 58.3g 噁唑啉改性硅氧烷 (“OS88”, 花王 (株) 生产) 溶于 136.1g 乙醇的溶液和 2306g 硅油 (与实施例 1 相同) 加到 83.3g 二氧化钛超细颗粒粉末 (“TTO-51(A)”, 石原产业 (株) 生产; 金红石型; 初级颗粒的平均粒径: 0.03 μm) 和 500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内 (精细锌花, 界化学工业 (株) 生产; 初级颗粒的平均粒径: 0.2 μm) 内, 得到原料液混合物 (具体讲, 原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 30 的浓度分别为 2.70% 重量和 16.21% 重量, 且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 18.91% 重量)。

利用均化器 (“ULTRA-TARRAX T-50 (G45FF)”, IKA-MASCHINENBAU

生产), 以 9000 r.p.m. 预处理上面所制备的原料液混合物 10 分钟。随后, 在 1000 r.p.m. 搅拌下, 将预处理过的原料液混合物进一步用磨 (“DYNO MILL KDL-PILOT”, Willy A. Bachofen AG 生产) 在下述条件下分散处理: 3350 r.p.m. 搅拌旋转速度, 并且溶液: 介质
5 (“1113L(平均粒径: 0.2 - 0.3 mm; 凹蚀型 (undercut type)”, Union 有限公司生产) 比 (体积) 为 686cc: 1190cc, 在 DYNO MILL 中每次运转的平均保留时间为 8 分钟, 处理步骤进行三次, 得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液 (无机颗粒浓度为 18.91% 重量)。

关于所得到的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液, 采用与实施例 1 相同的
10 的激光多普勒型粒度分析仪, 测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现, 平均粒径为大约 $0.2\mu\text{m}$ (以体积计)。

采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果, 发现 TiO_2 超细颗粒 (平均粒径 (按数量计): $0.03\mu\text{m}$) 和 ZnO 超细微粒 (平均粒径 (按数量计): $0.06\mu\text{m}$) 的聚集体, 推测它们具有这种结构, 其中聚集体分
15 散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中, 并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说, 就是颗粒为包含 TiO_2 (带隙能: 约 3.3 eV; 折射率: 约 2.71) 和 ZnO (带隙能: 大约 3.2 eV; 折射率: 大约 1.99) 的 TiO_2/ZnO 微粒。

上述微粒中, TiO_2 和 ZnO 颗粒的比例分别为 20.0% (体积) 和 80.0%
20 (体积), 这是根据在起始微粒液体混合物中的组成比计算得到的, 其中 TiO_2 和 ZnO 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm^3 和 5.78 g/cm^3 。上述微粒的折射率大约为 2.13, 折射率是根据每种颗粒的体积比计算得到的。

将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同), 使得 TiO_2
25 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量, 并按照和实施例 1 相同的方式进行测试。结果, 没有观测到白凡士林颜色发生变化, 这表明, TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.967g 上述硅油加到 0.033g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分
30 散液中, 进行稀释和分散。随后, 采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 7 中。

在该图中, 在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的

透光率小于等于5%。与此同时,在波长为400-800nm的全部可见光区内, TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值,其中在400nm处的透光率为22%,在800nm处的透光率为87%。因此,如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性,而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

5 实施例 8

将87.5g 噁唑啉改性硅氧烷(“OS88”,花王(株)生产)溶在204.2g 乙醇中的溶液和2208.7g 硅油(与实施例1相同)加到83.3g 二氧化钛超细颗粒粉末(“TTO-51(A)”,石原产业(株)生产;金
10 红石型;初级颗粒的平均粒径:0.03 μm)和500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内(精细锌花,堺化学工业(株)生产;初级颗粒的平均粒径:0.2 μm)内,得到原料液混合物(具体讲,原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为2.70%重量和16.21%重量,且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为18.91%重量)。

15 利用均化器,以与实施例7相同的方式预处理上面所制备的原料液混合物。随后,在搅拌下,将预处理过的原料液混合物进一步用DYNOMILL处理(在DYNO MILL中每次运转的平均保留时间为8分钟,处理步骤进行四次),得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液(无机颗粒浓度为18.91%重量)。

20 关于所得到的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液,采用与实施例1相同的激光多普勒型粒度分析仪,测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现,平均粒径为大约0.2 μm (以体积计)。

采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果,发现 TiO_2 超细颗粒(平均粒径(按数量计):0.03 μm)和 ZnO 超细微粒(平均粒径(按数量计):0.06 μm)的聚集体,推测它们具有这种结构,其中聚集体分散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中,并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。
25 换句话说,颗粒为包含 TiO_2 (带隙能:约3.3 eV;折射率:约2.71)和 ZnO (带隙能:大约3.2 eV;折射率:大约1.99)的 TiO_2/ZnO 微粒。

上述微粒中, TiO_2 和 ZnO 颗粒的比例分别为20.0%(体积)和80.0%(体积),这是根据起始微粒液体混合物中的颗粒组成比计算得到,其中 TiO_2 和 ZnO 的颗粒密度分别为3.84 g/cm^3 和5.78 g/cm^3 。上述微粒的折射率大约为2.13,折射率是根据每种颗粒的体积比计算得到
30

的。

将处理后的微粒分散于白凡士林（与实施例 1 相同），使得 TiO_2 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量，并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明，在 TiO_2/ZnO 微粒中，催化活性基本上得到抑制。

将 9.967g 上述硅油加到 0.033g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 8 中。

在该图中，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400 - 800nm 的全部可见光区内， TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 27%，在 800nm 处的透光率为 89%。因此，如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 9

将 100.0g 噁唑啉改性硅氧烷（“OS88”，花王（株）生产）溶在 233.3g 乙醇中的溶液和 2083.8g 硅油（与实施例 1 相同）加到 83.3g 二氧化钛超细颗粒粉末（“TTO-51(A)”，石原产业（株）生产；金红石型；初级颗粒的平均粒径：0.03 μm ）、500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内（精细锌花，堺化学工业（株）生产；初级颗粒的平均粒径：0.2 μm ）和 83.3g 二氧化硅超细颗粒粉末（“AEROSIL 300”，日本 Aeroxil Ltd. 生产；初级颗粒的平均粒径：0.01 μm ）内，得到原料液混合物（具体讲，原料液混合物中 TiO_2 、 ZnO 、和 SiO_2 的浓度分别为 2.70% 重量、16.21% 重量和 2.70% 重量，且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 21.61% 重量）。

利用均化器，以与实施例 7 相同的方式预处理上面所制备的原料液混合物。随后，在搅拌下，将预处理过的原料液混合物进一步用 DYNOMILL 处理（在 DYNOMILL 中每次运转的平均保留时间为 8 分钟，处理步骤进行三次），得到 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒的硅油分散液（无机颗粒浓度为 21.61% 重量）。

关于所得到的 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒的硅油分散液，采用与实施例 1

相同的激光多普勒型粒度分析仪，测量处理后的分散颗粒粒径。结果发现，平均粒径为大约 $0.2\mu\text{m}$ (以体积计)。

采用透射电子显微镜观测处理后的微粒。结果，发现 TiO_2 超细颗粒 (平均粒径(按数量计): $0.03\mu\text{m}$)， ZnO 超细微粒 (平均粒径(按数量计): $0.06\mu\text{m}$) 和 SiO_2 (平均粒径(按数量计): 大约 $0.01\mu\text{m}$) 的聚集体，推测它们具有这种结构，其中聚集体分散并负载在噁唑啉改性硅氧烷中，并且还涂覆有噁唑啉改性硅氧烷。换句话说，颗粒为包含 TiO_2 (带隙能: 约 3.3 eV ; 折射率: 约 2.71)， ZnO (带隙能: 大约 3.2 eV ; 折射率: 大约 1.99) 和 SiO_2 (带隙能: 大约 6.4 eV ; 折射率: 大约 1.46) 的 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒。

上述微粒中， TiO_2 ， ZnO 和 SiO_2 颗粒的比例分别为 15.0% (体积)、 59.7% (体积) 和 25.3% (体积)，这是以与实施例 7 相同的方式根据起始微粒液体混合物中颗粒的组成比计算得到，其中 TiO_2 、 ZnO 和 SiO_2 的颗粒密度分别为 3.84 g/cm^3 、 5.78 g/cm^3 和 2.27 g/cm^3 。上述微粒的折射率大约为 1.96 ，折射率是根据每种颗粒的体积比计算得到的。

将处理后的微粒分散于白凡士林 (与实施例 1 相同)，使得 TiO_2 和 ZnO 在包含白凡士林和微粒硅油分散体的混合物中的总浓度为 1% 重量，并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明， $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.944g 上述硅油加到 0.056g 所得的 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒的硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果示于图 9 中。

在该图中，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5% 。与此同时，在波长为 $400 - 800\text{nm}$ 的全部可见光区内，所述微粒的硅油分散液显示出非常高的透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 21% ，在 800nm 处的透光率为 83% 。因此，如此生产的 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

30 实施例 10

将 187.5g 聚醚改性硅氧烷 (“SH3775”，东丽 Dow Corning Silicone 有限公司生产) 溶在 1687.5g 硅油 (与实施例 1 相同) 中

的溶液加到 125.0g 二氧化钛超细颗粒粉末 (“TTO-51(A)”, 石原产业(株)生产; 金红石型; 初级颗粒的平均粒径: 0.03 μm) 和 500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内 (“FINEX 50”, 堺化学工业(株)生产; 初级颗粒的平均粒径: 0.03 μm) 内, 得到原料液混合物 (具体讲, 原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为 3.57% 重量和 21.4% 重量, 且上述原料液混合物中无机颗粒的含量为 25.0% 重量)。

以与实施例 7 相同的方式处理上面所制备的原料液混合物, 得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液。

采用与实施例 1 相同的方式, 测量处理后所得微粒硅油分散液中分散颗粒的粒径。结果发现, 平均粒径为大约 0.15 μm (以体积计)。

将微粒的硅油分散液分散于白凡士林内, 并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果, 没有观测到白凡士林颜色发生变化, 这表明, TiO_2/ZnO 微粒, 催化活性基本上得到抑制。

将 9.975g 上述硅油加到 0.025g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中, 进行稀释和分散。随后, 采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果发现, 在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时, 在波长为 400-800nm 的全部可见光区内, 微粒的硅油分散液显示出高透光率值, 其中在 400nm 处的透光率为 45%, 在 800nm 处的透光率为 85%。因此, 如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透过性, 而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 11

将 187.5g 聚醚改性硅氧烷 (“SH3775”, 东丽 Dow Corning Silicone 有限公司生产) 溶在 1270.8g 硅油 (与实施例 1 相同) 中的溶液加到 125.0g 二氧化钛超细颗粒粉末 (“TTO-51(A)”, 石原产业(株)生产; 金红石型; 初级颗粒的平均粒径: 0.03 μm) 和 500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内 (“FINEX 50”, 堺化学工业(株)生产; 初级颗粒的平均粒径: 0.03 μm) 内, 得到原料液混合物 (具体讲, 原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为 4.29% 重量和 25.71% 重量, 且上述起始物料液体混合物中无机颗粒的含量为 30.0% 重量)。

以与实施例 7 相同的方式处理上面所制备的起始物料液体混合物, 得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液。

采用与实施例 1 相同的方式，测量处理后所得微粒硅油分散液中分散颗粒的粒径。结果发现，平均粒径为大约 $0.15\mu\text{m}$ (以体积计)。

将微粒的硅油分散液分散在白凡士林内，并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明，
5 TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

将 9.979g 上述硅油加到 0.021g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果发现，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400 - 800nm
10 的全部可见光区内， TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液显示出高透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 38%，在 800nm 处的透光率为 84%。因此，如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透过性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

实施例 12

15 将 125.0g 噁唑啉改性硅氧烷 (“OS88”，花王(株)生产)溶在 291.7g 乙醇中的溶液和 2263.4g 硅油(与实施例 1 相同)加到 125.0g 二氧化钛超细颗粒粉末 (“RF-100”，堺化学工业(株)生产；金红石型；初级颗粒的平均粒径： $0.03\mu\text{m}$) 和 500.0g 氧化锌超细颗粒粉末内 (“PIGMOLITE”精细锌花，大东化成工业(株)生
20 产；初级颗粒的平均粒径： $0.2\mu\text{m}$) 内，得到原料液混合物(具体讲，原料液混合物中 TiO_2 与 ZnO 的浓度分别为 2.70% 重量和 16.21% 重量，且上述起始物料液体混合物中无机颗粒的含量为 18.91% 重量)。

以与实施例 7 相同的方式处理上面所制备的原料液混合物，得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液。

25 采用与实施例 1 相同的方式，测量处理后所得微粒硅油分散液中分散颗粒的粒径。结果发现，平均粒径为大约 $0.2\mu\text{m}$ (以体积计)。

将微粒的硅油分散液分散到白凡士林内，并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明， TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

30 将 9.967g 上述硅油加到 0.033g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果发现，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和

5 紫外线C区中的透光率小于等于5%。与此同时,在波长为400-800nm的全部可见光区内, TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液显示出高透光率值,其中在400nm处的透光率为28%,在800nm处的透光率为88%。因此,如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透过性,而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

5 实施例 13

采用与实施例 12 相同的方式进行处理,其中只是分批加入实施例 12 中的噁唑啉改性/乙醇溶液,得到 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液(无机颗粒浓度:18.9%重量)。

10 采用与实施例 1 相同的方式,测量处理后所得微粒硅油分散液中分散颗粒的粒径。结果发现,平均粒径为大约 $0.2\mu\text{m}$ (以体积计)。

将微粒的硅油分散液分散到白凡士林内,并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果,没有观测到白凡士林颜色发生变化,这表明, TiO_2/ZnO 微粒催化活性基本上得到抑制。

15 将 9.967g 上述硅油加到 0.033g 所得的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液中,进行稀释和分散。随后,采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果发现,在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时,在波长为 400-800nm 的全部可见光区内,微粒的硅油分散液显示出高透光率值,其中在
20 400nm 处的透光率为 32%,在 800nm 处的透光率为 90%。因此,如此生产的 TiO_2/ZnO 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透明性,而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

25 实施例 14

将 50.0g 噁唑啉改性硅氧烷(“OS96-20”,花王(株)生产)溶
25 在 900.0g 硅油(“SH244”,东丽 Dow Coring Silicone 有限公司生产;折射率:1.39)中的溶液加到 50.0g 二氧化钛超细颗粒粉末(“MT-600SA”,TAYCA CORPORATION 生产;金红石型;初级颗粒的平均粒径: $0.05\mu\text{m}$)内,得到原料液混合物(具体讲,原料液混合物中 TiO_2 的浓度为 5% 重量,且上述起始物料液体混合物中无机颗粒的
30 含量为 5% 重量)。

以与实施例 1 相同的方式处理上面所制备的起始物料液体混合物,得到 TiO_2 微粒的硅油分散液。

采用与实施例 1 相同的方式，测量处理后所得 TiO₂ 微粒硅油分散液中分散颗粒的粒径。结果发现，平均粒径为大约 0.2μm（以体积计）。

5 将微粒的硅油分散液分散到白凡士林内，并按照与实施例 1 相同的方式进行测试。结果，没有观测到白凡士林颜色发生变化，这表明，TiO₂ 微粒催化活性基本上得到抑制。

10 将 9.92g 上述硅油加到 0.08g 所得的 TiO₂ 微粒的硅油分散液中，进行稀释和分散。随后，采用与实施例 1 类似的方法测量所得分散液的透光率。结果发现，在波长不大于 320nm 的紫外线 B 区和紫外线 C 区中的透光率小于等于 5%。与此同时，在波长为 400 - 800nm 的全部可见光区内，微粒的硅油分散液显示出高透光率值，其中在 400nm 处的透光率为 27%，在 800nm 处的透光率为 91%。因此，如此生产的 TiO₂ 微粒的硅油分散液在可见光区内具有高透过性，而在紫外区内则具有高屏蔽能力。

15 对比实施例 1

进行与实施例 3 相同的步骤，但只是使用甲基氢聚硅氧烷（“KF99”，信越 Silicone Corporation 生产）作为分散剂。结果，未能观测到颗粒在硅油中形成均匀分散液，而是在混合物中全部沉淀。

20 对比实施例 2

进行与实施例 3 相同的步骤，但只是用辛酸甘油酯（Kao Corporation 生产）作为分散剂。结果，未能观测到颗粒在硅油中形成均匀分散液，而是在混合物中完全沉淀。

对比实施例 3

25 进行与实施例 12 相同的步骤，但不使用分散剂。结果，未能观测到颗粒在硅油中形成均匀分散液，而是在混合物完全沉淀。

下文中给出了配制化妆品的实施例。

SPF 和 PFA 均采用 Optometrics Group 制造的“SPF - 290”分析仪按照手册中所述的基本测量方法测量。附带说明，PFA 在手册中是指“平均 UVA 防护因子”。

30

实施例 15 (化妆水)

	实施例 10 的微粒	15.0 (重量%)
	乙醇	30.0
	甘油	5.0
5	聚乙二醇 1500	4.0
	聚氧乙烯(20)油基醚	1.0
	聚氧乙烯(30)氢化蓖麻油	0.4
	尿刊酸	1.0
	香料	0.1
10	蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量按上述配方所制备的化妆水。结果表明, SPF 为 3.2, PFA 为 1.7。还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的浮白, 这说明, 该化妆品具有优越的防紫外线作用。

实施例 16 (乳液)

15	实施例 11 的微粒	20.0 (重量%)
	鲸蜡醇	1.2
	角鲨烷	2.0
	橄榄油	4.5
	聚氧乙烯(10)氢化蓖麻油	1.0
20	脱水山梨糖醇单硬脂酸酯	1.0
	对-羟基苯甲酸丁酯	0.1
	对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
	乙醇	3.0
	甘油	2.0
25	1, 3-丁二醇	2.0
	香料	0.1
	蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量按上述配方所制备的乳液。结果表明, SPF 为 5.4, PFA 为 3.9。还发现在涂敷之后, 皮肤避免了不自然的浮白, 这说明, 该化妆品具有优越的防紫外线作用。

实施例 17 (乳液)

实施例 12 的微粒 30.0(重量%)

	二甲基硅氧烷-甲基(聚氧乙烯)-硅氧烷共聚物	3.5
	八甲基四环硅氧烷	20.0
	角鲨烷	2.0
	肉豆蔻酸辛基十二烷基酯	1.0
5	对-羟基苯甲酸丁酯	0.1
	对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
	对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	4.0
	甘油	5.0
	香料	0.1
10	蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量按上述配方所制备的乳液。结果表明, SPF 为 16.5, PFA 为 5.5。还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的增白, 这说明, 该化妆品具有优越的防紫外线作用。

实施例 (霜剂)

15	实施例 13 的微粒	30.0(重量%)
	二甲基硅氧烷-甲基(聚氧乙烯)-硅氧烷共聚物	4.0
	甲基聚硅氧烷(6 cSt)	5.0
	八甲基四环硅氧烷	10.0
	角鲨烷	2.0
20	肉豆蔻酸辛基十二烷基酯	1.0
	对-羟基苯甲酸丁酯	0.1
	对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
	对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	3.0
	甘油	6.0
25	香料	0.1
	蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量按上述配方所制备霜剂。结果表明, SPF 为 18.5, PFA 为 5.3。还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的浮白, 这说明, 该化妆品具有优越的防紫外线作用。

实施例 18 (粉底)

30	(1) 实施例 11 的微粒	5.0(重量%)
	(2) 氟化合物处理的(*1)云母	余量

	(3) 氟化合物处理的(*1)滑石	20.0
	(4) 氟化合物处理的(*1)二氧化钛	8.0
	(5) 氟化合物处理的(*1)氧化铁(红、黄、黑)	3.0
	(6) 氟化合物处理的(*1)氧化锌微粒	2.0
5	(7) 氟化合物处理的(*1)二氧化钛微粒	1.0
	(8) 氟化合物处理的(*1)尼龙粉末	10.0
	(9) 二甲基聚硅氧烷(10 cSt)	4.0
	(10) 全氟聚醚(“FOMBLIN HC-04”)	8.0
	(11) 氢化油(Synchrowax)	1.0
10	(12) 对-甲氧基肉桂酸2-乙基己酯	1.0
	(13) 防腐剂, 香料	1.0

附注(*1): 用5%磷酸全氟烷基·乙基酯涂敷

将组分(1) - (8)在Henschel混合器内混合。在80℃加热下预混合组分(9) - (13)并加入到组分(1) - (8)的混合物中。

15 采用粉磨机粉磨所得混合物。取一定量粉末产物置于金属盘上,用压力机加压,得到粉底。

所得粉末对紫外线具有高防护作用,并具有良好的伸展性,在涂敷之后赋予自然的感觉。

实施例 20 (两用粉底)

20	(1) 实施例 11 的微粒	5.0(重量%)
	(2) 硅氧烷处理的(*2)云母	余量
	(3) 硅氧烷处理的(*2)滑石	20.0
	(4) 硅氧烷处理的(*2)二氧化钛	9.0
	(5) 硅氧烷处理的(*2)氧化铁(红、黄、黑)	3.0
25	(6) 30% 尼龙粉末涂敷的硅氧烷处理的(*2)氧化锌微粒	8.0
	(7) 二甲基聚硅氧烷(10,000 cSt)	0.2
	(8) 二甲基聚硅氧烷(6 cSt)	8.0
	(9) 对-甲氧基肉桂酸2-乙基己酯	2.0
30	(10) 氢化油(Synchrowax)	1.0
	(11) 防腐剂, 香料	1.0

附注(*2): 用2%甲基氢聚硅氧烷涂敷

将组分(1) - (6)在Henschel混合器内混合。在80℃加热下预混合组分(7) - (11)并加入到组分(1) - (6)的混合物中。采用粉磨机粉磨所得混合物。取一定量粉末产物置于金属盘上,用压力机加压,得到两用粉底。

- 5 所得两用粉末对紫外线具有高防护作用,并具有良好的伸展性,在涂敷之后赋予自然的感觉。

实施例 21 (粉状眼影)

	(1) 实施例 2 的微粒	12.0 (重量%)
	(2) 卵磷脂处理的(*3)云母	余量
10	(3) 卵磷脂处理的(*3)氧化钛涂覆云母	6.0
	(4) 硅氧烷处理的(*4)群青	8.0
	(5) 硅氧烷处理的(*4)普鲁士蓝	10.0
	(6) 硅氧烷处理的(*4)氧化铁(红、黄、黑)	2.0
	(7) 球形硅氧烷树脂粉末("TOSPEARL 145")	10.0
15	(8) 苹果酸二异-十八烷基酯	3.0
	(9) 氢化油(Synchrowax)	1.0
	(10) 凡士林	1.0
	(11) 防腐剂,香料	1.0

- 20 附注(*3): 用5%大豆卵磷脂涂敷。

(*4): 用2%甲基氢聚硅氧烷涂敷。

将组分(1) - (7)在Henschel混合器内混合。在80℃加热下预混合组分(8) - (11)并加入到组分(1) - (7)的混合物中。采用粉磨机粉磨所得混合物。取一定量粉末产物置于金属盘上,用压力机加压,得到粉状眼影。

- 25 所得粉状眼影对紫外线具有高防护作用,并具有良好的伸展性,能赋予皮肤良好的色彩。

实施例 22 (乳化型粉底)

	(1) 实施例 13 的微粒	30.0 (重量%)
30	(2) 硅氧烷处理的(*5)二氧化钛	2.5
	(3) 硅氧烷处理的(*5)氧化铁(红、黄、黑)	1.0
	(4) 硅氧烷处理的(*5)氧化锌微粒	3.0

	(5) 二甲基环聚硅氧烷	9.0
	(6) 对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	2.0
	(7) 二甲基硅氧烷-甲基-(聚氧乙烯)-硅氧烷共聚物	1.0
5	(8) 甘油	2.0
	(9) 乙醇	10.0
	(10) 蒸馏水	余量

附注(*5): 用 5% 甲基氢聚硅氧烷涂敷。

- 10 将组分 (1) - (4) 在 Henschel 混合器内混合。另外混合组分 (5) - (7)，并将预混合的组分 (1) - (4) 的混合物加到组分 (5) - (7) 的混合物中，然后用搅拌器分散并混合所得混合物。在搅拌下，于 30 分钟内向上述分散混合物中逐渐加入组分 (8) - (10) 的混合物。尔后用均化器搅拌乳化所得混合物 10 分钟。去除所得乳剂
- 15 中的泡沫，然后装入瓶内，得到乳化型粉底。

所得乳化型粉底对紫外线具有高防护作用，并具有良好的伸展性，在涂敷之后赋予皮肤自然感觉。

实施例 23 (口红)

	(1) 实施例 12 的微粒	12.0 (重量%)
20	(2) 硅氧烷处理的(*6)色素红 201	1.0
	(3) 硅氧烷处理的(*6)色素红 202	1.0
	(4) 硅氧烷处理的(*6)黄色 4 号铝色淀	1.0
	(5) 硅氧烷处理的(*6)二氧化钛	1.0
	(6) 石蜡	5.0
25	(7) 小烛树蜡	10.0
	(8) 巴西棕榈蜡	9.0
	(9) 异棕榈酸异丙酯	20.0
	(10) 异壬酸异壬酯	15.0
	(11) 苹果酸二异十八烷基酯	20.0
30	(12) 二甲基聚硅氧烷(1000cSt)	5.0

附注(*6): 用 2% 甲基氢聚硅氧烷涂敷。

将组分(1) - (12)一起在80℃下加热并混合,得到均匀混合物,尔后冷却所得混合物至30℃.利用三辊搅拌器充分混合所得混合物,然后再加热至80℃.将所得混合物注入模中,然后冷却固化,得到口红.

- 5 所得口红对紫外线具有高防护作用,并基于良好的覆盖性,因而能够对嘴唇赋予良好的色彩.

在下列实施例中,就醚改性的硅氧烷来讲,使用了下列五种醚改性的硅氧烷,但本发明中的醚改性硅氧烷并不局限于下列这些实例.

(i) 醚改性的硅氧烷 A:

- 10 通式(3)所示的二甲基硅氧烷-甲基(聚氧乙烯)硅氧烷共聚物,其条件是 R^{11} 和 R^{12} 均表示甲基; R^{13} 表示 $H(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_m$,其中“a”代表数值7-15,“b”等于0,以及“p”等于3;“m”代表数值50-100;且“n”代表数值1-5.

(ii) 醚改性的硅氧烷 B:

- 15 通式(3)所示的二甲基硅氧烷-甲基(聚氧乙烯)硅氧烷共聚物,其条件是 R^{11} 和 R^{12} 均代表甲基; R^{13} 表示 $H(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_m$,其中“a”代表数值2-5,“b”等于0,以及“p”等于3;“m”代表数值20-30;且“n”代表数值2-5.

(iii) 醚改性的硅氧烷 C:

- 20 通式(3)所示的二甲基硅氧烷-甲基(聚氧乙烯)硅氧烷共聚物,其条件是 R^{11} 和 R^{12} 均代表甲基; R^{13} 表示 $H(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_aO(CH_2)_m$,其中“a”等于0,“b”代表数值7-13,以及“p”等于3;“m”代表数值4-10;且“n”代表数值1-6.

(iv) 醚改性的硅氧烷 D:

- 25 通式(4)所示的月桂基甲基硅氧烷共聚醇,其中 R^{21} 代表甲基; R^{22} 代表十二烷基; R^{23} 代表 $-(OC_2H_4)_q(OC_3H_6)_r-OH$,其中“q”代表数值10-30,以及“r”代表数值10-30;Q代表三亚甲基;“x”等于0;“y”代表数值30-70;且“z”代表数值1-6.

(v) 醚改性的硅氧烷 E:

- 30 通式(5)所示的烷基甘油基醚改性的硅氧烷,其条件是 R^{31} , R^{32} ,和 R^{33} ,分别为甲基,至少一个 R^{34} 代表 $-A-OCH_2CH(OR^{41})CH_2OR^{42}$,其中“A”代表 $C_{11}H_{23}$;且 R^{41} 和 R^{42} 均代表氢原子;“s”与“t”之和等于

60; “u” 等于 4.

实施例 24 (霜剂)

	1) 实施例 11 的微粒	30.0 (重量%)
	2) 醚改性的硅氧烷 A	
5	(“SH-3775C”, Toray-DOW Corning 生产)	1.5
	3) α -单甲基支链异十八烷基甘油基醚	2.0
	4) 甲基聚硅氧烷 (6 cSt)	6.0
	5) 对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	4.0
	6) 硫酸镁	0.5
10	7) 甘油	5.0
	8) 对-羟基苯甲酸丁酯	0.1
	9) 对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
	10) 香料	0.05
	11) 蒸馏水	余量

15 采用 SPF 分析仪测量具有上述组成的霜剂。结果表明, SPF 为 23.0, PFA 为 9.5.

还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的浮白, 这说明, 该化妆品具有优越的防紫外线作用.

实施例 25 (乳液)

20	1) 实施例 13 的微粒	30.0 (重量%)
	2) 醚改性的硅氧烷 C	
	(“FC-2110C”, 日本 Unicar 生产)	1.0
	3) 醚改性的硅氧烷 B	
	(“KF-6015”, 信越 Silicone 生产)	2.0
25	4) 醚改性的硅氧烷 D	
	(“DC Q2-2500”, 东丽-Dow Corning 生产)	1.0
	5) 甲基聚硅氧烷 (6 cSt)	4.0
	6) 十甲基环五硅氧烷	6.0
	7) 对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	3.0
30	8) 角鲨烷	1.5
	7) 甘油	4.0
	8) 对-羟基苯甲酸丁酯	0.1

9) 对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
10) 香料	0.05
11) 蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量具有上述组成的乳液。结果表明, SPF 为 5 19.0, PFA 为 8.5.

还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的浮白。

实施例 26 (霜剂)

1) 实施例 12 的微粒	25.0 (重量%)
2) 醚改性的硅氧烷 E	1.5
10 3) 醚改性的硅氧烷 B (“KF-6015”, 信越 Silicone 生产)	0.5
4) 甲基聚硅氧烷(6 cSt)	6.0
5) 十甲基环五硅氧烷	5.0
6) 对-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	3.5
15 7) 4-甲氧基-4'-叔丁基苯甲酰基甲烷	2.0
8) 角鲨烷	1.5
9) 硫酸镁	0.5
10) 甘油	6.0
11) 对-羟基苯甲酸丁酯	0.1
20 12) 对-羟基苯甲酸甲酯	0.1
10) 香料	0.05
11) 蒸馏水	余量

采用 SPF 分析仪测量具有上述组成的霜剂。结果表明, SPF 为 17.8, PFA 为 10.5.

25 还发现在施用之后, 皮肤避免了不自然的增白。

工业实用性

30 本发明的防紫外线微粒分散体可通过包括下述步骤的简单方法生产: 将包含对紫外线具有防护作用且包含一种或多种无机物的颗粒的原料液混合物, 一种或多种选自改性硅氧烷和活性硅氧烷的硅氧烷分散剂, 以及硅油进行碾磨处理和/或高压分散处理。还有, 本发明中的防紫外线微粒的粉末产物可通过包括下述步骤的简单方法生产, 该步骤包括干燥按上述方法得到的防紫外线微粒分散体。

按上述方法制得的防紫外线微粒分散体在紫外线区中显示出微粒的分散作用和吸收作用，从而具有高屏蔽能力。此外，通过用基本上无催化活性的分散剂涂覆具有高催化活性的防紫外线微粒的表面，防紫外线微粒所具有的催化活性不会使其周围的介质变质。还有，当分散在液体或固体介质中时，防紫外线微粒的粉末产物显示出微粒的散射能力和吸收能力，从而具有高屏蔽能力。此外，通过用基本上无催化活性的分散剂涂覆具有高催化活性的防紫外线微粒的表面，防紫外线微粒所具有的催化活性不会使其周围的介质变质。

换言之，就是由于本发明中的防紫外线微粒分散体和防紫外线微粒的粉末产物是由对紫外线具有防护能力的无机物的微粒组成，并且微粒的表面涂覆有基本上无催化活性的硅氧烷分散剂，所得产物基本上无催化活性，从而在紫外线区中具有高防护能力，并且易于处理。还有，在本发明的防紫外线微粒中，由于颗粒的表面涂覆有硅氧烷分散剂，当配制到油基化妆品内时，所得产物可以均匀、稳定地分散，结果化妆品基质物料不大可能会发生变质。当这些微粒配制到化妆品内时，这些化妆品具有良好的光滑性，优越的皮肤伸展性，并且非常均匀，另外还具有优越的透明性，无不自然的皮肤浮白，对紫外线具有高防护作用，并且还具有高安全性及稳定性。另外，由于本发明的防紫外线微粒具有优越的透明性，因而不会影响化妆品颜色，从而在化妆品中的配入量可以在较大范围内变化。

显然，对于这样描述的本发明，在相同的范围内可以有多种方案。这些多样性没有偏离本发明的主题和范围，并且所有这些修饰对本领域技术人员而言是显而易见的，且包括在后面的权利要求的范围之内。

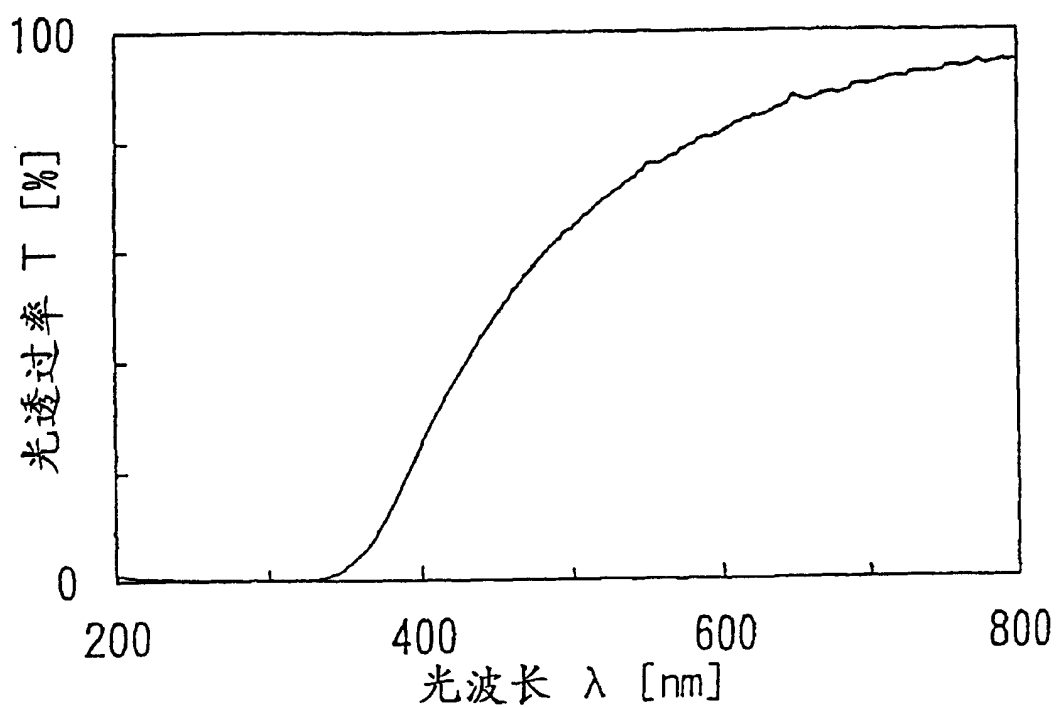


图 1

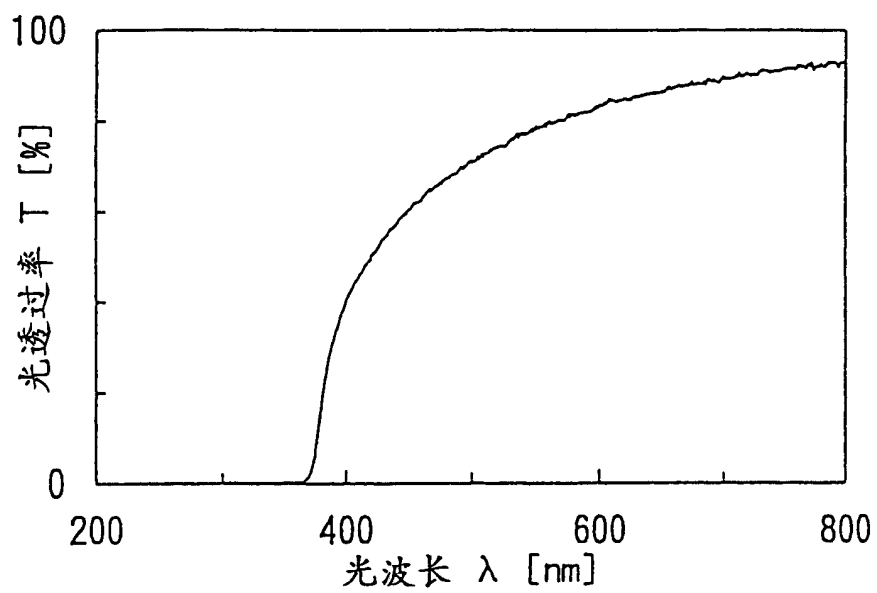


图 2

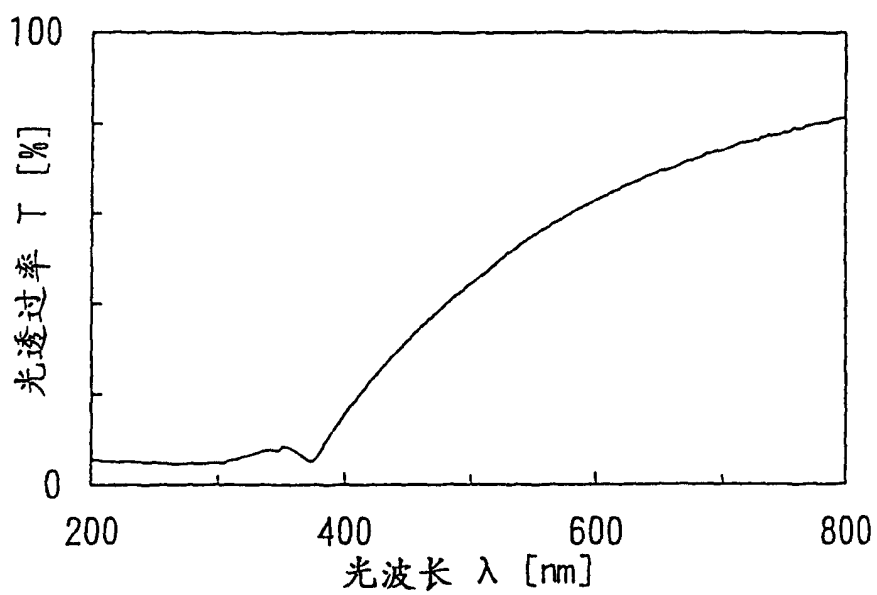


图 3

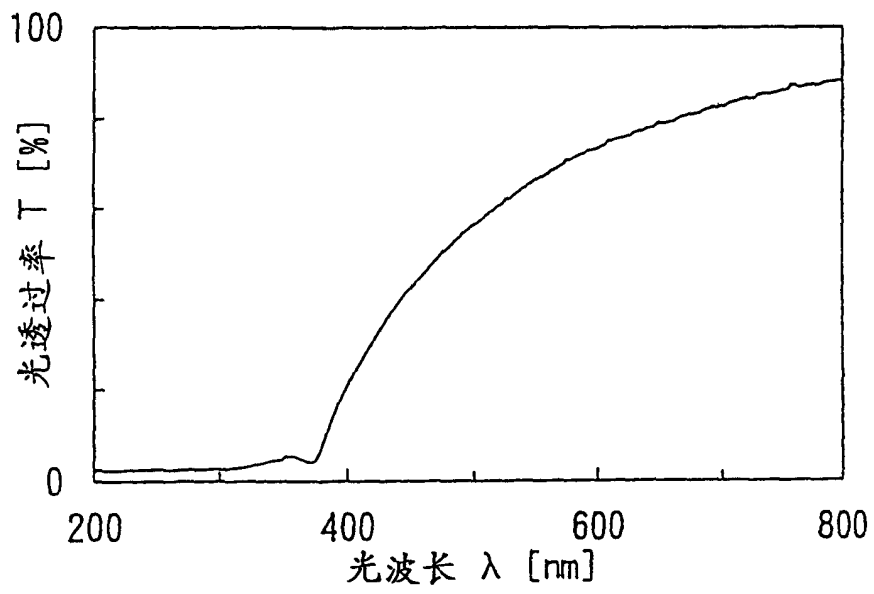


图 4

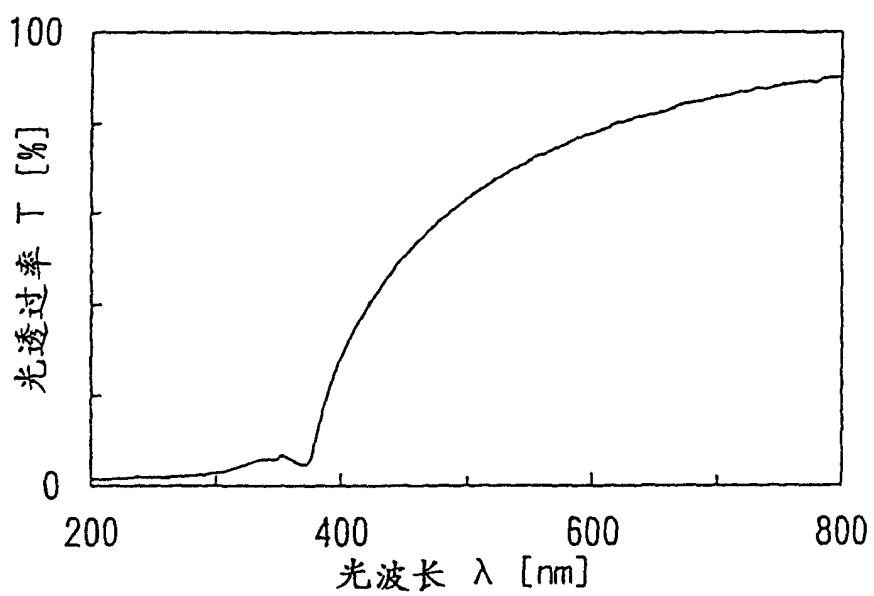


图 5

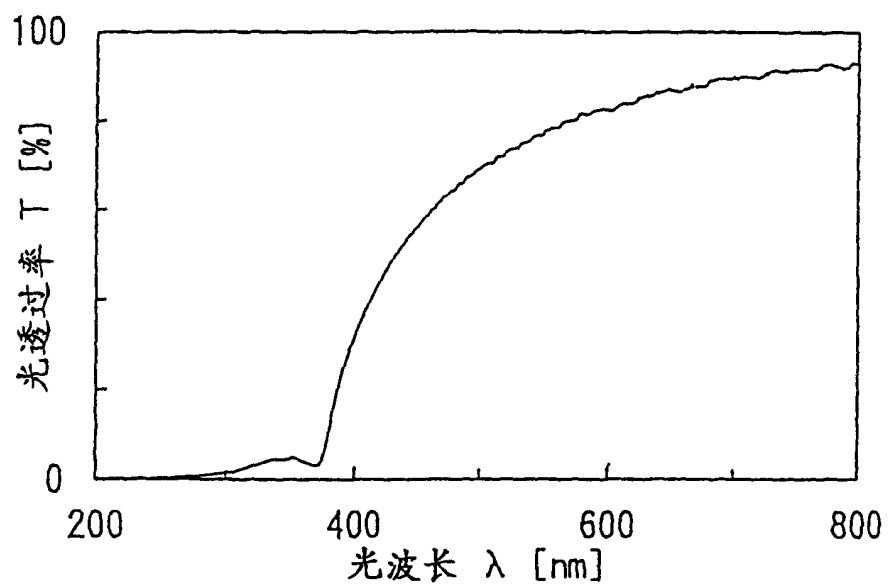


图 6

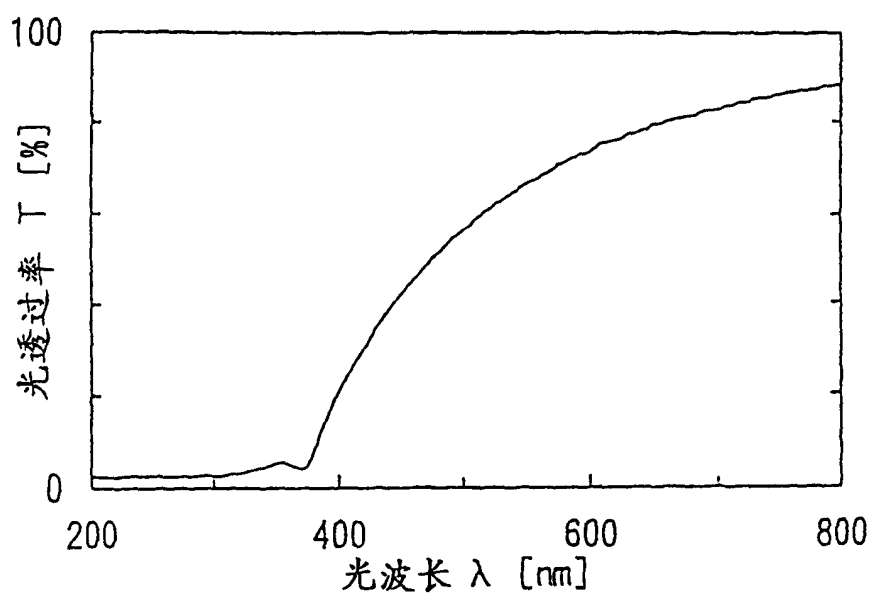


图 7

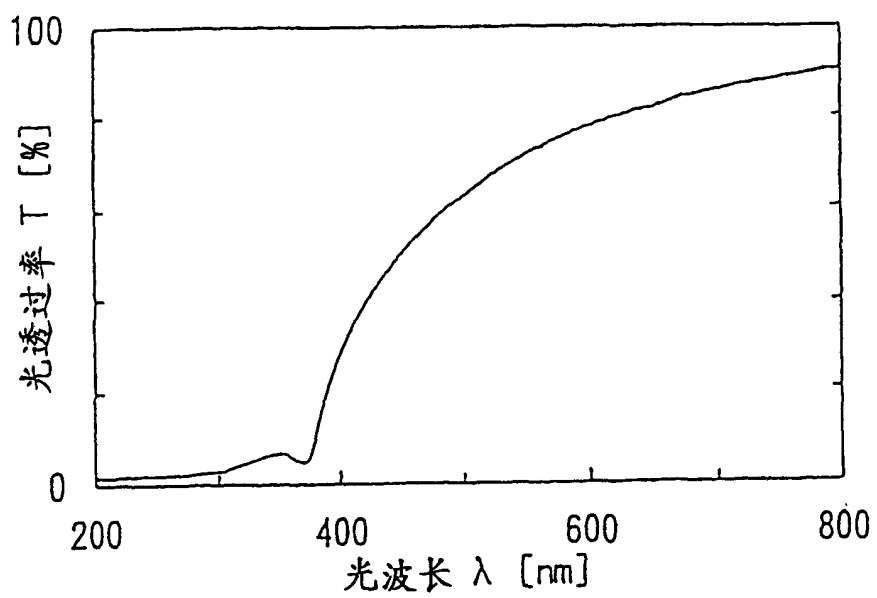


图 8

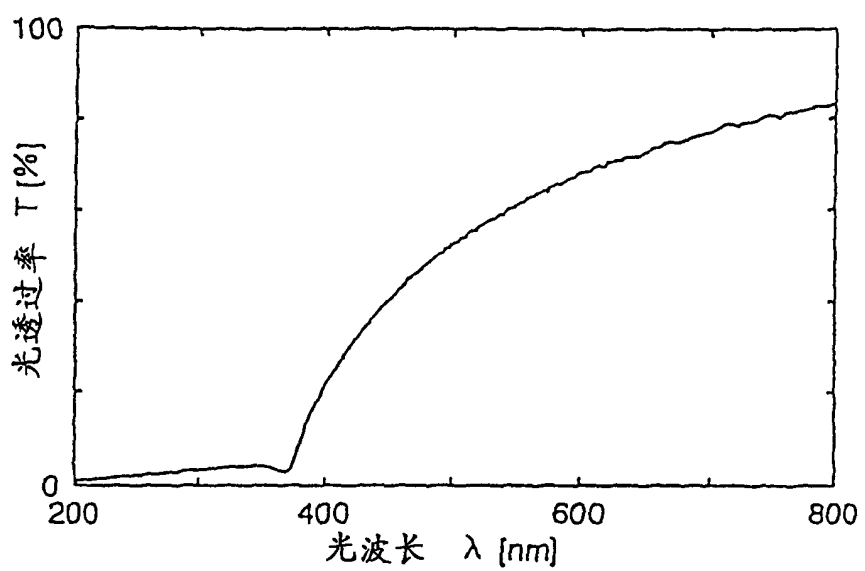


图 9