

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5392816号
(P5392816)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl.

F 1

| | | | | |
|----------------|-------------|-------------------|----------------|-------------|
| A 6 1 K | 8/29 | (2006. 01) | A 6 1 K | 8/29 |
| A 6 1 K | 8/27 | (2006. 01) | A 6 1 K | 8/27 |
| A 6 1 K | 8/36 | (2006. 01) | A 6 1 K | 8/36 |
| A 6 1 K | 8/39 | (2006. 01) | A 6 1 K | 8/39 |
| A 6 1 K | 8/81 | (2006. 01) | A 6 1 K | 8/81 |

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-328361 (P2008-328361)
 (22) 出願日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)
 (65) 公開番号 特開2010-150164 (P2010-150164A)
 (43) 公開日 平成22年7月8日 (2010. 7. 8)
 審査請求日 平成23年10月27日 (2011. 10. 27)

(73) 特許権者 000113470
 ポーラ化成工業株式会社
 静岡県静岡市駿河区弥生町 6 番 4 8 号
 (74) 代理人 100137338
 弁理士 辻田 朋子
 (72) 発明者 本郷 嘉人
 神奈川県横浜市神奈川区高島台 2 7 番地 1
 ポーラ化成工業株式会社 横浜研究所内
 (72) 発明者 高橋 栄治
 神奈川県横浜市神奈川区高島台 2 7 番地 1
 ポーラ化成工業株式会社 横浜研究所内
 審査官 八次 大二朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化型皮膚外用剤

(57) 【特許請求の範囲】

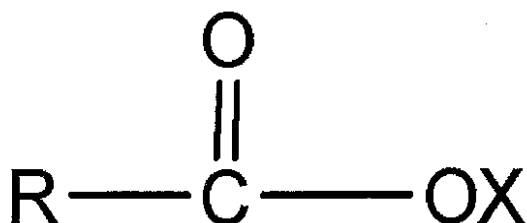
【請求項 1】

表面を処理されていても良い金属酸化物複合化合物を水相に分散させた乳化剤系の皮膚外用剤であって、

前記金属酸化物複合化合物は、金属酸化物と、下記一般式 (1) で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上との複合体であり、

前記金属酸化物複合化合物の赤外吸収スペクトルによるカルボキシル基由来のカルボニルの伸縮ピークが、下記一般式 (1) で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上のカルボキシル基由来のカルボニルの伸縮ピークに対してシフトしていることを特徴とする、乳化剤形の皮膚外用剤。

【化 1】



一般式 (1)

但し、一般式 (1) の化合物は炭素数 10 以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のアルカリ塩及び炭素数 10 以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のポリオキシエチレン付加物からなる群から選ばれる一種又は二種以上であり、R は水素原子、又はカルボキシル基及びヒドロキシ基の一方又は両方を有しても良いアルキル基又はアルケニル基を表し、X は水素、アルカリ金属乃至は炭素数 2 3 以下のポリオキシエチレンを表す。

【請求項 2】

前記金属酸化物複合化合物は、水性担体中で、前記一般式 (1) で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上の存在下、該複合物を構成する金属の水溶性塩を水溶性の塩基で中和することにより製造されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

10

【請求項 3】

前記金属酸化物複合化合物を構成する金属酸化物が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム及びこれらの複合酸化物から選択される一種又は二種以上を主成分とするものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項 4】

更に、油相にも金属酸化物を分散させていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

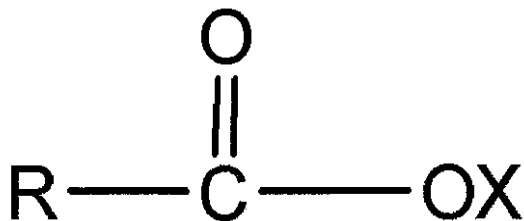
20

【請求項 5】

金属酸化物複合化合物を含む乳化剤形の皮膚外用剤の製造方法であって、
金属酸化物複合化合物を構成する金属の水溶性塩を水性担体中で、下記一般式 (1) で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上の存在下、水溶性の塩基で中和し、金属酸化物複合化合物を調製する工程、
得られた金属酸化物複合化合物を水相に分散させる工程、
金属酸化物複合化合物を分散した水相と油相とを混合して乳化する工程、
を含むことを特徴とする、乳化剤形の皮膚外用剤の製造方法。

【化 2】

30



一般式 (1)

但し、一般式 (1) の化合物は炭素数 10 以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のアルカリ塩及び炭素数 10 以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のポリオキシエチレン付加物からなる群から選ばれる一種又は二種以上であり、R は水素原子、又はカルボキシル基及びヒドロキシ基の一方又は両方を有しても良いアルキル基又はアルケニル基を表し、X は水素、アルカリ金属乃至は炭素数 2 3 以下のポリオキシエチレンを表す。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粉体を含有する乳化剤形の皮膚外用剤に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

粉体を乳化剤形の皮膚外用剤に含有させるには、水相に分散させ、油相を加えて乳化する方法、油相に分散させ、水相を加えて乳化する方法、予め乳化物を調整し、乳化物に金属酸化物を分散させる方法が理論的に考え得る。しかしながら、金属酸化物がその表面に親油的な部分と、親水的な部分とを併せ持つことから、何れの方法を利用しても、金属酸化物の表面の濡れのロット差が著しく、そのコントロールは非常に困難な技術になっており、このような乳化物の調色は一つの職人技にもなっている。加えて、水相に粉体を分散せしめる場合には、水との相互作用により、粘度の上昇が著しく、製造途中に多量の泡を抱含し、気液固複合層を形成したり、チキソトロピックな増粘故に分散性が阻害されたりする場合が存した。この為、水相に分散しても金属酸化物が増粘せず、分散性が阻害されないように表面処理を行う技術が開発されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 を参照）。このような分散性の向上により、粉体の表面濡れ特性の経時変化による化粧崩れ防止や、調色コントロールも容易になっている。これは、水性担体に対する濡れ特性の変化が抑制されたためであるが、その反面、乳化に用いることの出来る界面活性剤の制限など、油相或いは乳化条件に対する制限が生じてきた。これは油相と粉体との新たな相互関係が生じたためである。

10

【 0 0 0 3 】

乳化条件の制限は、安定性と使用性のバランスを動かすものであり、安定性を充足すれば、使用感において、のびの良さ、化粧映えの良さなどの化粧機能を損ないかねない状況にあった。又、機能的にも金属酸化物の有している化粧効果を希釈することも存した。これは安定性を向上せしめれば、構造構築に必要な高級アルコールなどの含量が増え、それによりのびの良さが損なわれることを例示すれば理解しやすい。

20

【 0 0 0 4 】

即ち、分散濡れ安定性などの光学的効果を充足させつつ、のびの良さ、演色性、化粧映えの良さ、紫外線防護効果などの光学効果を発現する、粉体、即ち、金属酸化物を含有する乳化剤形の皮膚外用剤の開発が望まれていたが、それに到達していないのが現状であると言える。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 2 6 6 2 8 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 8 8 3 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 1 2 0 7 5 6 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような状況下為されたものであり、分散濡れ安定性などの光学的効果を充足させつつ、のびの良さ、演色性、化粧映えの良さ、紫外線防護効果などの光学効果を発現する粉体、即ち、金属酸化物を含有する乳化剤形の皮膚外用剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

40

本発明者らは、このような状況に鑑みて、分散濡れ安定性などの光学的効果を充足させつつ、のびの良さ、演色性、化粧映えの良さ、紫外線防護効果などの光学効果を発現する、金属酸化物を含有する乳化剤形の皮膚外用剤を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、カルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸重合体及びカルボン酸誘導重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上とともに金属酸化物を複合体化した金属酸化物複合化合物を水相に分散せしめて、乳化剤形の皮膚外用剤に含有させることにより、このような特性の皮膚外用剤が得られることを見出し、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下に示すとおりである。

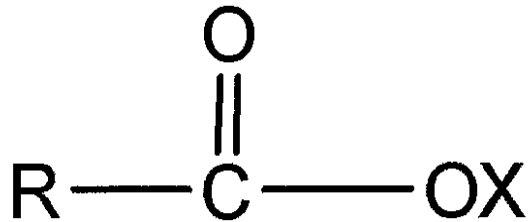
< 1 > 表面を処理されていても良い金属酸化物複合化合物を水相に分散させていることを特徴とする、乳化剤系の皮膚外用剤であって、

50

前記金属酸化物複合化合物は、金属酸化物と下記一般式（１）で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上との複合体であり、

前記金属酸化物複合化合物の赤外吸収スペクトルによるカルボキシル基由来のカルボニルの伸縮ピークが、下記一般式（１）で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上のカルボキシル基由来のカルボニルの伸縮ピークに対してシフトしていることを特徴とする、乳化剤形の皮膚外用剤。

【化１】



一般式（１）

但し、一般式（１）の化合物は炭素数１０以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のアルカリ塩及び炭素数１０以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のポリオキシエチレン付加物からなる群から選ばれる一種又は二種以上であり、Rは水素原子、又はカルボキシル基及びヒドロキシ基の一方又は両方を有しても良いアルキル基又はアルケニル基を表し、Xは水素、アルカリ金属乃至は炭素数２３以下のポリオキシエチレンを表す。

< 2 > 前記金属酸化物複合化合物は、水性担体中で、前記一般式（１）で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上の存在下、該複合物を構成する金属の水溶性塩を水溶性の塩基で中和することにより製造されたものであることを特徴とする、< 1 >に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

< 3 > 前記金属酸化物複合化合物を構成する金属酸化物が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム及びこれらの複合酸化物から選択される一種又は二種以上を主成分とするものであることを特徴とする、< 1 >又は< 2 >に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

< 4 > 更に、油相にも金属酸化物を分散させていることを特徴とする、< 1 > ~ < 3 >の何れか１つに記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

< 5 > 金属酸化物複合化合物を含む乳化剤形の皮膚外用剤の製造方法であって、

金属酸化物複合化合物を構成する金属の水溶性塩を水性担体中で、前記一般式（１）で表されるカルボン酸、該カルボン酸の誘導体、該カルボン酸の重合体、及び該カルボン酸の誘導体の重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上の存在下、水溶性の塩基で中和し、金属酸化物複合化合物を調製する工程、

得られた金属酸化物複合化合物を水相に分散させる工程、

金属酸化物複合化合物を分散した水相と油相とを混合して乳化する工程、

を含むことを特徴とする、乳化剤形の皮膚外用剤の製造方法。

【発明の効果】

【０００８】

分散濡れ安定性などの光学的効果を充足させつつ、のびの良さ、演色性、化粧映えの良さ、紫外線防護効果などの光学効果を発現する粉体、即ち、金属酸化物を含有する乳化剤形の皮膚外用剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

（１）本発明の皮膚外用剤の必須成分である金属酸化物複合化合物

本発明の皮膚外用剤は、必須成分として、表面処理されていても良い金属酸化物複合化

10

20

30

40

50

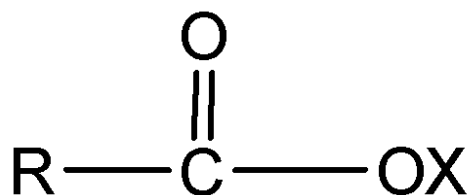
物を含有することを特徴とし、皮膚外用剤中の該金属酸化物複合化物の含有率は、金属酸化物換算で、0.1質量%～30質量%、より好ましくは、1質量%～20質量%である。かかる金属酸化物複合化物における、金属酸化物部分の好ましい粒径は、複合化前の状態で、コールターカウンターで測定された粒径で、 $0.001\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ であることが好ましい。これは、小さすぎた場合には、十分に複合化安定性が得られない場合が存し、大きすぎると十分な水分散性が得られない場合が存するからである。ここでいう、金属酸化物複合化物とは、前記金属酸化物と水溶性高分子の複合体であり、該水溶性高分子としては、後記一般式(1)に表されるカルボン酸類の重合体乃至は共重合体が好ましく例示できる。複合化しているか否かは、赤外吸収スペクトルにより、カルボキシル基由来のカルボニルの伸縮ピークが、金属酸化物との弱い結合によりシフトすることにより定義づけられる。即ち、該カルボニル基の伸縮に由来するピークがシフトしないものは単なる混合物と推定され、本発明で言う複合化物に属しない。かかる複合化物は、金属の水溶性塩、例えば、塩化物などのハロゲン化物や、硝酸塩などを水性担体中、水溶性高分子の存在下、水溶性の塩基で中和し、金属塩の陰イオン残基と水酸イオンとをイオン交換することにより製造される。前記金属酸化物又は水酸化物を構成する金属としては、例えば、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、チタン、バリウム、マンガン、セリウム、コバルト、カルシウム、カドミウム、ストロンチウム、銅、クロミニウム、ジルコニウム、金、銀等が例示でき、これらの内では、両性金属に属するものが好ましく、チタン、亜鉛、セリウムが好適に例示できる。特に、隠蔽効果から、チタンがより好ましい。これらの金属は唯一種を用いることも出来るし、二種以上を用いて水溶性高分子との複合体を形成したものを用いることも出来る。また、本発明における金属酸化物には、シリコーン、脂肪酸といった有機物や、シリカ、アルミナといった無機物で表面処理された、既に市販されている金属酸化物を使用することも出来る。この様な粉体の市販品としては、例えば、「酸化チタンMT-100TV(平均一次粒子径:15nm 表面処理:水酸化アルミニウム、脂肪酸;テイカ株式会社製)」、「酸化チタンTT0-V-4(一次粒子径:5~15nm 表面処理:水酸化アルミニウム、ステアリン酸;石原産業株式会社製)」等が例示できる。この様な市販の金属酸化物を用いる場合には、前記金属の塩化物などの水溶性塩の溶液中で水溶性高分子の存在下、中和し水溶性高分子と金属酸化物の複合体の形で、市販の金属酸化物上に沈積させて複合化物とすることが好ましい。この様な沈積工程を取ることで、金属酸化物と水溶性高分子の間に弱い結合の存する複合化物とすることが出来る。この様な複合化は赤外吸収スペクトルのカルボキシル基のカルボニル伸縮のピークのシフトとして検知することが出来る。

【0010】

前記金属酸化物複合化物を構成する水溶性高分子として、一般式(1)に示されるカルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸重合体及びカルボン酸誘導重合体からなる群から選ばれる一種又は二種以上との複合体として含有させることが出来る。

【0011】

【化1】



一般式(1)

但し、一般式(1)の化合物は炭素数10以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のアルカリ塩及び炭素数10以下のモノ、ジ又はトリカルボン酸のポリオキシエチレン付加物からなる群から選ばれる一種又は二種以上であり、Rは水素原子、又はカルボキシル基及びヒド

ロキシ基の一方又は両方を有しても良いアルキル基又はアルケニル基を表し、Xは水素、アルカリ金属又は炭素数23以下のポリオキシエチレンを表す。

【0012】

ここで表される一般式(1)のカルボン酸誘導体には、モノカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸のカリウム、ナトリウム、リチウム及びアミン類等のアルカリ塩又はポリオキシエチレン付加物があり、これらのうち、カルボン酸の炭素数が10以下であれば水との親和性が高く好ましい。炭素数が10以下のカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸等が例示でき、例えば、アルカリ塩としては酢酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸トリエチルアミン、カプロン酸ナトリウム、シュウ酸リチウム、マロン酸カリウム、コハク酸ナトリウム、クエン酸カリウム、酒石酸ナトリウム等がある。ポリオキシエチレン付加物にはポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシエチレンメタクリレート等がある。該カルボン酸誘導体の重合体には、アルカリ塩として、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸トリエタノールアミン、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸トリエチルアミン等があり、ポリオキシエチレン付加物としては、オキシエチレン鎖23モル以下のポリオキシエチレンアクリルポリマーやポリオキシエチレンメタクリルポリマーがある。これらの重合度は1,000以下が好ましい。

【0013】

金属の水溶性塩、例えば塩化物等のハロゲン化物や、硝酸塩等の水性担体中、水溶性高分子の存在下、水溶性の塩基で中和し、金属塩の陰イオン残基と水酸イオンとイオン交換することにより製造される。該金属の水溶性塩を水性担体中、水溶性モノマー存在下、水溶性の塩基で中和して金属塩の陰イオン残基と水酸イオンとをイオン交換し、その後前記水溶性モノマーを重合させることにより製造される。水溶性高分子としては、水に透明な性状で「溶ける」ものであれば特段の限定はされないが、カルボキシ基又はその塩の形態の基を有するものであることが好ましく、具体的には、アクリル酸又はメタクリル酸を構成のモノマーとするポリマー又はコポリマー及び/又はそれらの塩が好ましく例示できる。前記「溶ける」とは一樣な分布をすることを意味する。かかる高分子の塩としてはナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好適に例示できる。これ以外の水溶性高分子としては、例えば、アルギン酸及び/又はその塩、カルボキシメチルセルロース及び/又はその塩などが好適に例示できる。前記金属塩と、水溶性高分子との質量は、金属塩を金属酸化物又は水酸化物に換算して、該金属酸化物又は水酸化物が60質量%以上になるように、より好ましくは、60質量%~99質量%であり、更に好ましくは85質量%~99質量%である様に設定しておくことが好ましい。前記水性担体としては、水を含むことが必須であり、更に、水と可溶な有機溶剤とを混和して用いることが好ましい。一般的に、水系で金属塩を加水分解して水酸化物や酸化物を造る工程で、少量又は多量の有機溶媒を混和させると、金属塩の加水分解物は酸化物になることが知られている。更に、金属酸化物又は水酸化物を生成させるための塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が好ましく例示でき、かかる塩基の添加量は、金属塩と等量かやや過剰気味が好ましい。斯くして、水性担体中で、水溶性高分子と、水可溶性金属塩と、塩基とを反応させて得られた金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体は、遠心分離などを行うことにより沈殿する。かかる沈殿は1回乃至は数回、前記の有機溶剤を含む水性担体で洗浄することにより、不要な反応生成物を取り除くことが出来る。この様な処置を行った後に、沈殿を乾燥させることにより、本発明の微粒子の金属酸化物と高分子の複合体を得ることが出来る。乾燥は30~100の加温下で1~24時間程度送風乾燥することにより為される。斯くして、電子顕微鏡下の観察において、水溶性高分子と金属酸化物乃至は水酸化物とが絡み合った複合体が得られる。かかる複合体は、水溶性高分子と複合しているため、このものだけでも水性担体に均一に分散する作用に優れる。又、金属酸化物はウィスカー状のような定形のものであったり、不定形塊状であったりするが使用上は何れの形状でも用いることが出来る。また、本発明における金属酸化

10

20

30

40

50

物には、シリコーン、脂肪酸といった有機物や、シリカ、アルミナといった無機物で表面処理された、既に市販されている金属酸化物を使用することも出来る。或いは、複合化してのちに表面処理を行うことも出来る。シリカなどの金属酸化物被覆は、水溶性高分子との複合化に先立ち行わないことが好ましい。これは金属酸化物とカルボキシル基との複合化を阻害する場合が存するためである。この様な予め表面処理された金属酸化物の市販品としては、例えば、「酸化チタンMT-100TV（平均一次粒子径：15nm 表面処理：水酸化アルミニウム、脂肪酸；テイカ株式会社製）」、「酸化チタンTT0-V-4（一次粒子径：5～15nm 表面処理：水酸化アルミニウム、ステアリン酸；石原産業株式会社製）」等が例示できる。前記水溶性高分子は、金属酸化物の0.1～10質量倍であることが好ましい。

10

【0014】

(2) 本発明の皮膚外用剤

本発明の皮膚外用剤は、乳化剤形の皮膚外用剤であって、前記本発明の金属酸化物複合化物を含有することを特徴とする。前記乳化剤形としては水中油又は油中水剤形ともに利用が可能であり、乳化剤形の二層分散ローション剤形であっても良く、特に好ましい剤形は、ベタツキのない軽い感触を得られる水中油の乳化剤形である。ま本発明の皮膚外用剤としては、通常知られている粉体を含有する、乳化剤形の皮膚外用剤であれば、特段の限定無く適用でき、例えば、サンケアミルク、サンブロックなどの紫外線防護化粧品、或いは、アンダーメイクアップ、ファンデーション、コントロールカラー等のメイクアップ化粧品などが好適に例示できる。本発明の皮膚外用剤に於いては、水相に分散された前記金属酸化物複合化物の影響を油相の界面活性剤が受けないため、更に、油相にも金属酸化物を含有せしめることが可能である。特に、二酸化チタン、酸化亜鉛或いはこれらの表面を疎水化处理した粉体を含有せしめることは、経時に於ける化粧膜の明度低下を抑制できるので特に好ましい。この様な場合には、自然な隠蔽力を創出するために、微粒子のものをを用いることが好ましい。かかる微粒子としては、コーンターカウンターで測定された粒径で、 $0.001\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ であることが好ましく例示できる。又、疎水化处理としては、金属石鹸被覆処理、ハイドロジェンメチルポリシロキサン焼付処理、ジメチルポリシロキサン焼付処理、シリル化处理などが好適に例示できる。この様な粉体の市販品としては、例えば、「酸化チタンMT-100TV（平均一次粒子径：15nm 表面処理：水酸化アルミニウム、脂肪酸；テイカ株式会社製）」、「酸化チタンTT0-V-4（一次粒子径：5～15nm 表面処理：水酸化アルミニウム、ステアリン酸；石原産業株式会社製）」等が例示できる。

20

30

【0015】

本発明の皮膚外用剤においては、前記本発明の複合体以外に、通常皮膚外用剤で 사용되는任意成分を含有することが出来る。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボカド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラワー油、綿実油、ホホバ油、ヤシ油、パーム油、液状ラノリン、硬化ヤシ油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナウバロウ、イボタロウ、ラノリン、還元ラノリン、硬質ラノリン、ホホバロウ等のオイル、ワックス類；流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類；オレイン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸等の高級脂肪酸類；セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール等；イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサ

40

50

ン酸ペンタンエリトリット等の合成エステル油類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状ポリシロキサン；アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン等のシリコン油等の油剤類；脂肪酸セッケン（ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル等のアニオン性界面活性剤類；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン性界面活性剤類；イミダゾリン系両性界面活性剤（2 - ココイル - 2 - イミダゾリニウムヒドロキサイド - 1 - カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等）、ベタイン系界面活性剤（アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）、アシルメチルタウリン等の両性界面活性剤類；ソルビタン脂肪酸エステル類（ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等）、グリセリン脂肪酸類（モノステアリン酸グリセリン等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（モノステアリン酸プロピレングリコール等）、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタン脂肪酸エステル類（POEソルビタンモノオレート、モノステアリン酸ポリオキエチレンソルビタン等）、POEソルビット脂肪酸エステル類（POE - ソルビットモノラレート等）、POEグリセリン脂肪酸エステル類（POE - グリセリンモノイソステアレート等）、POE脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレート、POEジステアレート等）、POEアルキルエーテル類（POE2 - オクチルドデシルエーテル等）、POEアルキルフェニルエーテル類（POEノニルフェニルエーテル等）、プルロニック型類、POE・POPアルキルエーテル類（POE・POP2 - デシルテトラデシルエーテル等）、テトロニック類、POEヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油等）、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤類；ポリエチレングリコール、グリセリン、1, 3 - ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソプレングリコール、1, 2 - ペンタンジオール、2, 4 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - オクタジオール等の多価アルコール類；ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等の保湿成分類；表面を処理されていても良い、マイカ、タルク、カオリン、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、酸化アルミニウム、硫酸バリウム等の粉体類；表面を処理されていても良い、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛の無機顔料類；表面を処理されていても良い、雲母チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等のパール剤類；レーキ化されていても良い赤色202号、赤色228号、赤色226号、黄色4号、青色404号、黄色5号、赤色505号、赤色230号、赤色223号、橙色201号、赤色213号、黄色204号、黄色203号、青色1号、緑色201号、紫色201号、赤色204号等の有機色素類；ポリエチレン末、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー等の有機粉体類；パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤；アントラニル酸系紫外線吸収剤；サリチル酸系紫外線吸収剤；桂皮酸系紫外線吸収剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤；糖系紫外線吸収剤；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4 - メトキシ - 4' - t - ブチルジベンゾイルメタン等の紫外線吸収剤類；エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；ビタミンA又はその誘導体、ビタミンB₆塩酸塩、ビタミンB₆トリパルミテート、ビタミンB₆ジオクタノエート、ビタミンB₂又はその誘導体、ビタミンB₁₂、ビタミンB₁₅又はその誘導体等のビタミンB類；- トコフェロール、- トコフェロール、- トコフェロール、ビタミンEアセテート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パンテチン、ピロロキノリンキノン等のビタミン類等；フェノキシエタノール等の抗菌剤などが好ましく例示できる。これらの成分を常法に従って処理することにより、本発明の皮膚外用剤は製造できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

以下に、実施例を示して本発明について更に詳細に説明を加える。本発明がこれら実施例にのみ限定を受けない事は言うまでもない。

【実施例 1】

【 0 0 1 7 】

< 製造例 1 >

硫酸チタニアの加水分解によって得られた含水酸化チタンをアルカリで処理し、塩酸中で加熱熟成することによって得られた、平均粒子径 1 0 n m のルチル型の結晶構造を有するチタニア微粒子の酸性水分散液を作成した。これを水で 1 0 0 g / L に濃度調整し、このチタニア微粒子の酸性水分散液 1 L を測り取った。得られたチタニア微粒子の酸性分散液を純水で希釈して二酸化チタン換算で 2 0 g / L のチタニア微粒子水分散液 5 L とし A 液とした。ポリアクリル酸（重合度 5 0 0 0 ） 2 0 g （和光純薬工業株式会社製）を純水 8 L に溶解させ、B 液とした。室温にて B 液に攪拌しながら A 液を徐々に加えた後、1 時間熟成させた。さらに 2 N 苛性ソーダ水溶液で pH を 5 に調整し、1 時間熟成させ、濾過、洗浄を行い、湿ケーキを得た。この湿ケーキを純水中にリパルプした後、超音波分散して、中性域で安定な、本発明のチタニア微粒子複合体（固形分濃度 2 5 %、p H 7 . 5 ）（試料 A ）を得た。このものを水洗した後、乾燥させ赤外吸収スペクトルを計測した。カルボキシル基のカルボニル伸縮のピークは 1725 cm^{-1} で低波長にシフトしており、弱い結合が推定された。

【 0 0 1 8 】

< 配合例 1 >

試料 A を用い、表 1 に従って、化粧料 1、2 を作製した。成分（イ）を加熱溶解し、粉体を均一分散させた後、70 に温調し、予め加熱溶解させ粉体を均一分散させた成分（ロ）を除々に添加して、ホモジナイザーを用いて乳化させた。その後、室温まで攪拌冷却し、目的とする乳化型皮膚外用剤を得た。更に表 1 に従い、同様にして比較例 1、2 を得た。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

| 表1 | 化粧料1 | 化粧料2 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------------------|------|------|------|------|
| (イ) | | | | |
| ペンタステアリン酸ポリグリセリル-10 | 0.76 | 0.76 | 0.76 | 0.76 |
| シクロペンタシロキサン | 8 | 5 | 8 | 8 |
| トリエチルヘキサノイン | 7 | 5 | 7 | 7 |
| ベヘニルアルコール | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| ステアロイル乳酸Na | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| ※1 酸化チタンMT-100TV | | 2 | 5 | |
| ※2 タイベークCR50 | 2 | | | 5 |
| セスキノステアリン酸ソルビタン | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| オレイン酸ポリグリセリル-10 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (ロ) | | | | |
| 1,3-ブタンジオール | 8 | 8 | 8 | 8 |
| キサンタンガム | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| フェノキシエタノール | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| メチルパラベン | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水 | 残量 | 残量 | 残量 | 残量 |
| ※3 試料A | 5 | 3 | | |
| 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 |

※1 ティカ株式会社製、脂肪酸処理微粒子酸化チタン、一次粒子径15nm

※2 石原産業株式会社製、ルチル型顔料級酸化チタン、一次粒子径250nm

※3 【0017】記載の方法で作製したチタニア微粒子複合体、一次粒子径10nm

【 0 0 2 0 】

< 試験例 1 >

化粧料 1、化粧料 2 の光学顕微鏡写真を図 1、図 2 に示す。顕微鏡写真の結果から、化粧料 2 の粉体分散性が良く、均一に分散していることがわかる。界面活性剤の総量は 2 質量 % 程度で従来であれば油相に粉体類を分散するのにとても十分な量ではないが、水相に分散した粉体の影響を受けないので、この様な量でも安定に油相に粉体が分散できる。

【 0 0 2 1 】

< 試験例 2 >

(紫外線防護効果)

化粧料 1、化粧料 2 及び比較例 1、比較例 2 を女性被験者 5 名の前腕内側部に設けた 1 c m × 2 c m に 1 0 m g の検体を塗布し、最少紅斑量の 1 5 倍紫外線を照射し、照射後 2 4 時間の皮膚反応を判定することにより測定した。皮膚反応は、本邦パッチテスト基準（

- : 無反応、± : 微弱な紅斑を伴う反応、+ : 明らかな紅斑を伴う反応、++ : 浮腫又は丘疹を伴う反応)に従って判定した。結果を表2に示す。これより、本発明の化粧料が優れた紫外線防護効果を有することがわかる。また、化粧料1より化粧料2で高い効果を示すこともわかる。したがって、本発明の紫外線防護効果は高く、特に複合体として金属酸化物微粒子を配合することにより効果が向上することが明らかである。

【0022】

【表2】

表2

| サンプル | 皮膚反応 | | | |
|------|------|---|---|----|
| | — | ± | + | ++ |
| 化粧料1 | 2 | 3 | | |
| 化粧料2 | 3 | 2 | | |
| 比較例1 | | 4 | 1 | |
| 比較例2 | | 1 | 4 | |

数値は各皮膚反応を示した被験者数を示す

10

【0023】

<試験例3> (SPF値)

化粧料1、化粧料2及び比較例1、比較例2をピトロスキんに 2 mg / cm^2 となるように塗布し、20分間室温で乾燥させた後、SPF Analyzer System UV-1000S(labsphere社製)を用いてSPF値を測定した。その結果、表3に示すとおり、本願発明の化粧料が高いSPF値を示すことが明らかとなった。

【0024】

【表3】

表3

| | SPF値 |
|------|------|
| 化粧料1 | 15 |
| 化粧料2 | 20 |
| 比較例1 | 10 |
| 比較例2 | 8 |

30

【実施例2】

【0025】

配合例1の化粧料1と同様に操作して、下記処方に従って化粧料3を製造した。このもののSPF値を試験例3の方法で測定したところ13であった。これより、油相と水相の両方に酸化チタンを含有させることが好ましいことが判る。

【0026】

40

【表 4】

表4

| | 化粧料3 |
|------------------------|------|
| (イ) | |
| ペンタステアリン酸ポリグリセリル-10 | 0.76 |
| シクロペンタシロキサン | 8 |
| トリエチルヘキサノイン | 7 |
| ベヘニルアルコール | 1.5 |
| ステアロイル乳酸 ^{la} | 0.24 |
| 酸化チタンMT-100TV | 0 |
| タイベークCR50 | 0 |
| セスキイソステアリン酸ソルビタン | 0.3 |
| オレイン酸ポリグリセリル-10 | 0.5 |
| (ロ) | |
| 1,3-ブタンジオール | 8 |
| キサンタンガム | 0.2 |
| フェノキシエタノール | 0.5 |
| メチルパラベン | 0.2 |
| 水 | 残量 |
| 試料A | 7 |
| 合計 | 100 |

10

【産業上の利用可能性】

20

【0027】

本発明は紫外線防護効果を期待するサンケア用化粧料等の乳化剤形の粉体含有皮膚外用剤に応用できる。

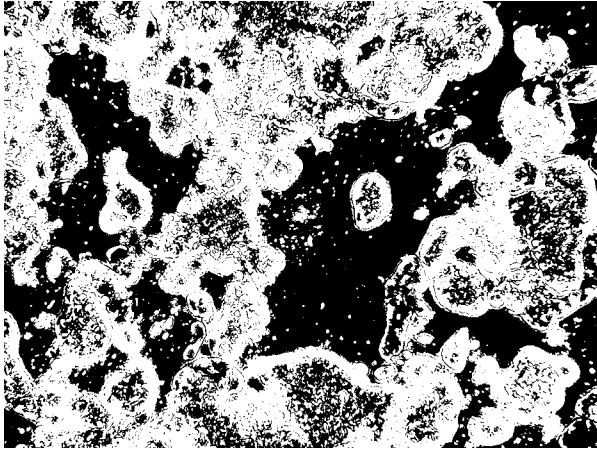
【図面の簡単な説明】

【0028】

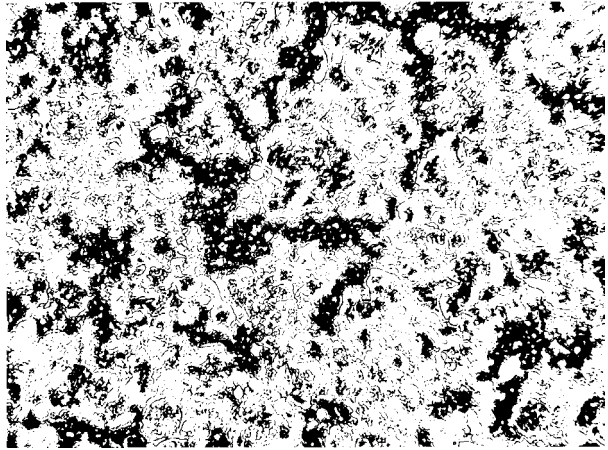
【図1】化粧料1の光学顕微鏡写真である。

【図2】化粧料2の光学顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

| | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | |
| A 6 1 K | 8/19 | (2006.01) | A 6 1 K | 8/19 |
| A 6 1 K | 8/06 | (2006.01) | A 6 1 K | 8/06 |
| A 6 1 Q | 17/04 | (2006.01) | A 6 1 Q | 17/04 |

(56)参考文献 特開平 0 6 - 0 3 9 2 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 4 0 5 2 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 5 7 9 9 7 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 0 0 7 4 9 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 9 0 7 6 8 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 1 7 2 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 0 1 9 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K 8 / 2 9
 A 6 1 K 8 / 0 6
 A 6 1 K 8 / 1 9
 A 6 1 K 8 / 2 7
 A 6 1 K 8 / 3 6
 A 6 1 K 8 / 3 9
 A 6 1 K 8 / 8 1
 A 6 1 Q 1 7 / 0 4