

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6321943号  
(P6321943)

(45) 発行日 平成30年5月9日 (2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日 (2018.4.13)

(51) Int.Cl.	F I
A 6 1 K 8/06 (2006.01)	A 6 1 K 8/06
A 6 1 K 8/39 (2006.01)	A 6 1 K 8/39
A 6 1 K 8/37 (2006.01)	A 6 1 K 8/37
A 6 1 K 8/41 (2006.01)	A 6 1 K 8/41
A 6 1 Q 17/04 (2006.01)	A 6 1 Q 17/04

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-228961 (P2013-228961)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成25年11月5日 (2013.11.5)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2014-114273 (P2014-114273A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		〇号
審査請求日	平成28年9月16日 (2016.9.16)	(74) 代理人	110000084
(31) 優先権主張番号	特願2012-250129 (P2012-250129)		特許業務法人アルガ特許事務所
(32) 優先日	平成24年11月14日 (2012.11.14)	(74) 代理人	100077562
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中油型乳化組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の (A) ~ (C) 成分を含有する水中油型乳化組成物。

(A) ポリオキシエチレン (2) ベヘニルエーテル 0.01 ~ 15 質量%、

(B) IOB 値が 0.2 以上 0.6 以下の 25 で液状の極性油 0.125 ~ 30 質量%、

(C) 25 で固体状の紫外線吸収剤 0.5 ~ 10 質量%

【請求項 2】

(B) 成分と (C) 成分の含有質量比 (B / C) が、2 以上 20 以下である請求項 1 記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 3】

(B) 成分が、シリコーン油以外であって、IOB 値が 0.2 以上 0.5 以下の液状極性油である請求項 1 又は 2 記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 4】

(B) 成分が、パラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、セバシン酸ジエチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピル、及びトリ 2 - エチルヘキサン酸グリセリルからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 5】

(C) 成分が、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、2 ,

4 - ビス{ [ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) - 2 - ヒドロキシ ] フェニル } - 6 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び 2 , 4 , 6 - トリス[ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシカルボニル ) アニリノ ] - 1 , 3 , 5 - トリアジンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 6】

さらに ( D ) 水溶性高分子を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 7】

( D ) 水溶性高分子が、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、キサンタンガム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリルアミド、( アクリル酸 Na / アクリロイルジメチルタウリン Na ) コポリマー、及びヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 6 記載の水中油型乳化組成物。

10

【請求項 8】

( A ) 成分と ( B ) 成分の含有質量比 ( A / B ) が、0 . 0 1 以上 0 . 7 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物の日焼け止め用皮膚外用剤としての使用。

20

【請求項 10】

下記 ( A ) ~ ( C ) 成分を含有する油相成分を 4 5 超の温度で加温溶解し、当該油相成分と 1 5 ~ 4 0 の水相成分とを乳化することを特徴とする水中油型乳化組成物の製造法。

( A ) ポリオキシエチレン ( 2 ) ベヘニルエーテル 0 . 0 1 ~ 1 5 質量 %、

( B ) I O B 値が 0 . 2 以上 0 . 6 以下の 2 5 で液状の極性油 0 . 1 2 5 ~ 3 0 質量 %、

( C ) 2 5 で固体状の紫外線吸収剤 0 . 5 ~ 1 0 質量 %

【請求項 11】

前記水相成分中に油相成分を徐々に添加して乳化させる請求項 10 記載の水中油型乳化組成物の製造法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温で固体状の紫外線吸収剤を油相中に安定に配合した水中油型乳化組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、日焼け止め用皮膚外用剤には、パラメトキシケイ皮酸エステル類、オキシベンゾン等の紫外線吸収剤を配合した紫外線防御効果を有する製剤が用いられている ( 特許文献 1 参照 ) 。

40

【0003】

近年、UV - A 領域 ( 3 2 0 ~ 4 0 0 n m ) の紫外線が、皮膚の深部まで達し、光老化や皮膚癌を誘発する主な要因となることが指摘され、化粧品においても UV - A 領域の紫外線防御効果に対する要求が高まっている。

【0004】

しかしながら、現在利用されているジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、t - ブチルメトキシジベンゾイルメタン等の UV - A 領域の紫外線に対する防御効果の高い紫外線吸収剤は、2 5 で固体状であって、水や非極性油に対する溶解性が悪く、紫外線吸収剤の析出といった問題が生じやすい、また、使用感においてもべたつきや伸

50

びが悪くなるといった問題があった（特許文献2参照）。

【0005】

これらの紫外線吸収剤を溶解させるためには多量の高極性油の配合が必要になり、そのため、べたつき感が強く感じられる、塗布時に塗りむらが生じるといった使用性の問題、さらに低温で紫外線吸収剤が析出してしまうといった安定性の問題が生じることがあった。

【0006】

かかる課題を解決するために、例えば、数種類の界面活性剤を併用することで、紫外線吸収剤や高極性油の分散性を最適化することが行われている（特許文献3参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3491933号公報

【特許文献2】特開2008-162988号公報

【特許文献3】国際公開第2007/122822号

【特許文献4】国際公開第2011/136121号

【特許文献5】国際公開第2011/155404号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献3に記載される水中油型乳化組成物では、安定性において一定の改善はなされてはいるが、配合できる成分が限定され、処方バリエーションが少なく、また、固体状の紫外線吸収剤を高配合した場合、高温及び低温安定性が十分とは言えず、その析出等が生じ、経時安定性が問題となることがあった。

【0009】

従って、本発明は、固体状の油溶性紫外線吸収剤の安定配合性に優れ、さらに皮膚へのおさまりや、きしみ感が抑えられ、かつ経時安定性に優れ、保湿効果の高い水中油型乳化化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20～24で、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1.5～4であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル（以下、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）という。）を水溶性高分子と併用して水系組成物に用いることで、顕著な水分蒸散抑制効果が得られることを見出している（特許文献4）。しかしながら、特定の極性油を含有させた油相中で上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）を混合させた場合、水分蒸散抑制効果が低下してしまう問題があった（特許文献5）。そこで、本発明者は、油相中での油剤と上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）との挙動を詳細に検討した結果、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）が、水相と油相の界面に存在し、柔らかい構造体を形成していることを見出した。さらに、この油相中に難溶性の紫外線吸収剤を配合すると、この構造体の存在により、紫外線吸収剤の析出が抑えられ、乳化安定性に優れ、さらに皮膚へのおさまりが良く、べたつき感、きしみ感が抑えられ、塗布後の保湿効果に優れた水中油型乳化組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、下記成分（A）～（C）を含有する水中油型乳化組成物を提供するものである。

（A）アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20以上24以下で、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1.5以上4以下であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル

（B）I O B 値が0.2以上0.6以下の25 で液状の極性油

10

20

30

40

50

(C) 25 で固体状の紫外線吸収剤

また、本発明は、上記水中油型乳化組成物の日焼け止め皮膚外用剤としての使用、及び上記水中油型乳化組成物の製造法を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の水中油型乳化組成物は、25 で固体状の紫外線吸収剤を油相中に安定に含有する均一な乳化組成物であり、皮膚へのおさまりや、きしみ感が抑えられ、かつ経時安定性や保湿効果に優れる。本発明の水中油型乳化組成物は日焼け止め用途として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0013】

【図1】実施例2の水中油型乳化組成物中の乳化粒子界面（油相界面）に存在する構造体の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の構成について詳述する。

【0015】

本発明におけるIOB値とは、Inorganic / Organic Balance（無機性 / 有機性比）の略であって、化合物の有機値に対する化合物の無機値の比に対応する値であり、有機化合物の極性の度合いを示す指標である。具体的には、IOB値 = 無機性値 / 有機性値として表される。

20

【0016】

ここで、「無機性値」、「有機性値」のそれぞれについては、例えば、分子中の炭素原子1個について「有機性値」が20、同水酸基1個について「無機性値」が100といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値」が設定されており、有機化合物中の全ての原子及び官能基の「無機性値」、「有機性値」を積算することによって、当該有機化合物のIOB値が算出される（例えば、甲田善生 著、「有機概念図基礎と応用」11頁～17頁、三共出版 1984年発行 参照）。

【0017】

本発明において「液状」とは、25 にて流動性を有する状態であり、ペースト状を含むものである。また、「固体状」とは、25 にて流動性を有さない状態である。

30

【0018】

本発明の水中油型乳化組成物（実施例2）を、下記条件にて透過型電子顕微鏡により、観察を行ったところ、図1に示すような直径約6 μmの乳化粒子表面（油相界面）に層状の構造体が確認された。従って、本発明でいう構造体とは、油相界面に局所的に存在する層状構造体を表すものとする。また、この層状構造体は、X線解析から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）により形成されたマルチラメラベシクルである。

〔測定条件〕

装置：透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-1011型）

条件：加速電圧 100 kV

40

試料作製：凍結割断レプリカ法

試料作製装置 日本電子製 JFD-9010型

【0019】

本発明に用いる（A）ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルは、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20以上24以下で、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1.5以上4以下である。

【0020】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）のアルキル基又はアルケニル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、その構造を問わないが、好ましくは直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは直鎖のアルキル基である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数は2

50

0以上24以下であり、好ましくは炭素数が21以上23以下であり、さらに好ましくは炭素数が22のベヘニル基である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20未満の場合には、油相界面に存在して構造体を形成できない。また、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が24を超える場合には、油相に溶解し難くなるため、製剤上好ましくない。

#### 【0021】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)のエチレンオキサイドの平均付加モル数は、1.5以上4以下の範囲であり、好ましくは1.5以上3以下であり、さらに好ましくは1.5以上2.5以下である。平均付加モル数が1.5未満の場合には結晶性が高く、油相に溶解し難いため、好ましくない。また、平均付加モル数が4を超える場合は、油相界面にて構造体形成しにくくなる。一般的に入手可能なポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)は、エチレンオキサイドの付加モル数に関しては、所望の重合度を中心として極めて幅広く分布した混合物であるが、平均付加モル数が上記範囲内であるものを用いることが本発明においては重要である。

#### 【0022】

本発明のポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)としては、ポリオキシエチレン(2)アラキルエーテル、ポリオキシエチレン(3)アラキルエーテル、ポリオキシエチレン(4)アラキルエーテル、ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(3)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(4)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(2)カルナービルエーテル、ポリオキシエチレン(3)カルナービルエーテル、ポリオキシエチレン(4)カルナービルエーテル等が挙げられ、好ましくはポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(3)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(4)ベヘニルエーテルが挙げられる。尚、用いられるポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の平均付加モル数が上記範囲内であれば、これら例示されたポリオキシエチレンアルキルエーテル以外のものを併用することも可能である。

#### 【0023】

本発明の水中油型乳化組成物中のポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の含有量は、組成物全量に対し、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましく、また15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.01~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%であり、さらに好ましくは0.5~5質量%である。当該範囲内であれば、油相界面で構造体を形成しやすく、優れた保湿効果が得られ好ましい。

#### 【0024】

本発明に用いる(B)極性油は、IOB値が0.2以上0.6以下の範囲にある液状油剤である。但し、珪素骨格を有するシリコン油は含まないものとする。特にポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)が油相界面で構造体を形成しやすく、25℃で固体状の紫外線吸収剤の溶解性が良い点から、IOB値が0.2以上0.5以下の液状極性油が好ましく、IOB値が0.22以上0.45以下の液状極性油がさらに好ましい。

#### 【0025】

具体的な(B)成分としては、イソステアリン酸プロピレングリコール(IOB値:0.4)、セバシン酸ジエチルヘキシル(IOB値:0.24)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(IOB値:0.28)、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチルプロパン(IOB値:0.31)、コハク酸ジ2-エチルヘキシル(IOB値:0.32)、ジ(カプリル・カプリン酸)プロピレングリコール(IOB値:0.32)、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル(IOB値:0.33)、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル(IOB値:0.33)、トリオクタン酸トリメチロールプロパン(IOB値:0.33)、トリカプリル酸グリセリル(IOB値:0.33)、ジオクタン酸エチレングリコール(IOB値:0.35)、ジミリスチン酸グリセリル(IOB値:0.35)、ジラウリン酸ジエチレングリコール(IOB値:0.35)、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット(IOB値:0.35)、トリ2-エチルヘキサン

酸グリセリル( I O B 値: 0.35)、ジ酢酸モノステアリン酸グリセリル( I O B 値: 0.36)、乳酸オクチルドデシル( I O B 値: 0.36)、モノステアリン酸プロピレングリコール( I O B 値: 0.38)、オレイン酸プロピレングリコール( I O B 値: 0.39)、乳酸オレイル( I O B 値: 0.39)、ジカブロン酸プロピレングリコール( I O B 値: 0.4)、セバシン酸ジイソプロピル( I O B 値: 0.4)、モノステアリン酸エチレングリコール( I O B 値: 0.4)、ジカブリン酸ジエチレングリコール( I O B 値: 0.41)、ジヤシ油脂肪酸グリセリル( I O B 値: 0.41)、ジラウリン酸グリセリル( I O B 値: 0.41)、セスキオレイン酸グリセリル( I O B 値: 0.41)、モノオレイン酸エチレングリコール( I O B 値: 0.41)、ヤシ油アルコール( I O B 値: 0.42)、ラウリルアルコール( I O B 値: 0.42)、乳酸セチル( I O B 値: 0.42)、セバシン酸ジエチル( I O B 値: 0.43)、ヒマシ油脂肪酸メチル( I O B 値: 0.43)、パルミチン酸エチレングリコール( I O B 値: 0.44)、ジラウリン酸ポリエチレングリコール( I O B 値: 0.45)及びジピバリン酸トリプロピレングリコール( I O B 値: 0.52)からなる群から選択される1種又は2種以上を挙げることができる。

#### 【0026】

これらのうち、油相界面での構造体の形成しやすさの点から、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、セバシン酸ジエチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピル、及びトリ2-エチルヘキサン酸グリセリルからなる群から選択される1種又は2種以上を用いることが好ましく、さらに25で固体状の紫外線吸収剤の析出を抑える点から、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピルが好ましい。

#### 【0027】

(B)成分の含有量は、組成物全量に対し、25で固体状の紫外線吸収剤の溶解性の点、べたつき感・きしみ感の低減の点から、0.125質量%以上が好ましく、0.25質量%以上がより好ましく、1.25質量%以上がさらに好ましく、また30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.125~30質量%が好ましく、0.25~25質量%がより好ましく、1.25~20質量%がさらに好ましい。当該範囲内であれば、25で固体状の紫外線吸収剤を十分量溶解でき、優れたUVA防御能が得られ、べたつき感・きしみ感が少なく使用感も良好である。

#### 【0028】

本発明においては、上記(B)成分以外の液状油を配合することも可能であるが、ポリオキシアルキレンエーテル(A)が油相界面に構造体を形成しやすくなる点から、液状油の総量に対して、(B)成分が、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、具体的には10~100質量%であることが好ましく、30~100質量%であることがより好ましく、50~100質量%であることがさらに好ましい。

#### 【0029】

前記(A)成分と(B)成分の含有質量比(A/B)は、閉塞効果、べたつき感・きしみ感、経時安定性の点から、0.01以上が好ましく、0.03以上がより好ましく、0.04以上がさらに好ましく、また1.8以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.5以下がさらに好ましく、0.4以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.01~1.8であることが好ましく、0.01~0.7であることがより好ましく、0.03~0.7であることがさらに好ましく、0.03~0.5であることがより好ましく、0.04~0.4であることがさらに好ましい。

#### 【0030】

本発明で用いる(C)25で固体状の紫外線吸収剤としては、化粧料、医薬部外品、医薬品に配合され得るものであれば特に限定されない。

#### 【0031】

具体的に(C)成分として、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオ

10

20

30

40

50

ン酸 2 - エチルヘキシル、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、2, 4 - ビス{ [ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) - 2 - ヒドロキシ ] - フェニル } - 6 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス[ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシカルボニル ) アニリノ ] - 1, 3, 5 - トリアジン及び 4 - tert - ブチル - 4' - メトキシジベンゾイルメタンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を挙げることができる。

#### 【 0 0 3 2 】

これらのうち、耐水性、使用感の点から、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、2, 4 - ビス{ [ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) - 2 - ヒドロキシ ] - フェニル } - 6 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン及び 2, 4, 6 - トリス[ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシカルボニル ) アニリノ ] - 1, 3, 5 - トリアジンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を好ましく用いることができる。

10

#### 【 0 0 3 3 】

上記 ( C ) 成分は、一般に市販されており、ソフトシェード D H ( ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸 2 - エチルヘキシル ; 味の素社製 )、ユビナール A p l u s ( 2 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル ) 安息香酸ヘキシルエステル ; B A S F 社製 )、チノソープ S ( 2, 4 - ビス{ [ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ) - 2 - ヒドロキシ ] - フェニル } - 6 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 1, 3, 5 - トリアジン ; B A S F 社製 )、ユビナール T - 1 5 0 ( 2, 4, 6 - トリス[ 4 - ( 2 - エチルヘキシルオキシカルボニル ) アニリノ ] - 1, 3, 5 - トリアジン )、パラソル 1 7 8 9 ( 4 - tert - ブチル - 4' - メトキシジベンゾイルメタン ; ロッシュ社製 ) などを挙げることができる。

20

#### 【 0 0 3 4 】

本発明で用いる ( C ) 成分の含有量は、組成物全量に対して、0.5 質量% 以上が好ましく、10 質量% 以下が好ましく、7.5 質量% 以下がより好ましく、5 質量% 以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.5 ~ 10 質量% が好ましく、0.5 ~ 7.5 質量% がより好ましく、0.5 ~ 5 質量% がさらに好ましい。当該範囲内であれば、優れた紫外線防御能が得られ、のび、つきといった使用感も良好である。

#### 【 0 0 3 5 】

前記 ( B ) 成分と ( C ) 成分の含有質量比 ( B / C ) は、紫外線吸収剤の析出防止、べたつき感・きしみ感の抑制、高い UV 防御効果を得る点から、2 以上が好ましく、2.2 以上がより好ましく、2.4 以上がさらに好ましく、また 20 以下が好ましく、10 以下がより好ましく、7 以下がさらに好ましく、4 以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては 2 ~ 20 が好ましく、2.2 ~ 10 がより好ましく、2.2 ~ 7 がさらに好ましく、2.4 ~ 7 がさらに好ましく、2.4 ~ 4 がさらに好ましい。

30

#### 【 0 0 3 6 】

本発明においては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( A ) が油相の界面で構造体を形成することにより、( B ) 成分の溶液中に ( C ) 成分が溶解して存在しているため、本来析出しやすい性質を有する ( C ) 成分が油相中に安定に維持されているものと考えられる。かかる観点から ( C ) 成分に対して少ない量の成分 ( B ) で成分 ( C ) の析出が防止され、使用感も良好になる。

40

#### 【 0 0 3 7 】

本発明では油相の分散安定性を高めるため、さらに ( D ) 水溶性高分子を用いることが好ましい。本発明で用いる水溶性高分子としては、水溶性のカチオン性高分子、アニオン性高分子、非イオン性高分子、及び、両性高分子又は双極性高分子等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 8 】

カチオン性高分子としては、具体的には、塩化 O - [ 2 - ヒドロキシ - 3 - ( トリメチルアンモニオ ) プロピル ] 基を有するヒドロキシエチルセルロース ( ポリクオタニウム - 1 0 )、( ビニルピロリドン - ジメチルアミノメチルエチルメタクリレート共重合体ジエ

50

チル硫酸塩（ポリクオタニウム - 11）、塩化メチルビニルイミダゾリウム・ビニルピロリドン共重合体などが挙げられる。

アニオン性高分子としては、具体的には、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、カラゲナン、キサンタンガム、ポリスチレンスルホネート、寒天、ガッチガム、カラヤガム、ペクチン、アルギネート塩、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、（アクリル酸Na / アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、ポリ（アクリル酸）又はアクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属及びアンモニウム塩などのアクリル酸又はメタクリル酸誘導体、ヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩が挙げられる。

非イオン性高分子としては、具体的には、セルロースエーテル（ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）、プロピレングリコールアルギネート、ポリアクリルアミド、ポリ（エチレンオキシド）、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルグアーゴム、ローカストビーンゴム、アミロース、ヒドロキシエチルアミロース、澱粉及び澱粉誘導体及びこれらの混合物などが挙げられる。

両性高分子又は双極性高分子として、具体的には、オクチルアクリルアミド / アクリレート / ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリクオタニウム - 47、ポリクオタニウム - 43などが挙げられる。

#### 【0039】

これらの水溶性高分子は、1種又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。様々な剤形への応用のしやすさから、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、キサンタンガム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリルアミド、（アクリル酸Na / アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、ヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩が好ましく挙げられる。

#### 【0040】

（D）成分の含有量は、組成物全量に対し、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、また5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。具体的な範囲としては、0.01～5質量%が好ましく、0.05～3質量%がより好ましい。当該範囲内であれば、製剤の安定性が保たれ、水溶性高分子に起因するべたつき感もなく、好ましい。

#### 【0041】

本発明では塗布時の伸び、べたつき感の抑制、耐水・耐汗性を高める点から、さらに水中油型乳化組成物中に、（E）炭素数1～3の飽和1価アルコールを含有させることが好ましい。（E）成分として具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。

#### 【0042】

（E）成分の含有量は、特に限定されるものではないが、塗布時の伸びを高め、べたつき感を抑制し、耐水・耐汗性を改善する点から、組成物全量に対して、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、また25質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては1～25質量%が好ましく、より好ましくは3～20質量%であり、さらに好ましくは5～15質量%である。

#### 【0043】

本発明では保湿性、塗布時の伸びの良さを高めるため、さらに水中油型乳化組成物中に、（F）多価アルコールを含有させることが好ましい。（F）成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量650未満）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（平均分子量650未満）、イソプレングリコール、1,3-ブチレングリコール等のグリコール類；グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリンが挙げられる。このうち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール

、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコールが好適に使用でき、特に好ましくはジプロピレングリコールである。これらの多価アルコールは、1種又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0044】

(F)成分の含有量は、保湿性、塗布時の伸びの良さを高める点から、組成物全量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましく、また30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましく、1～15質量%がさらに好ましく、1～10質量%がさらに好ましい。

10

【0045】

本発明の水中油型乳化組成物において、水の含有量は、経時安定性に優れた水中油型乳化組成物を形成する点から、組成物全量に対して、40質量%以上が好ましく、45質量%以上がより好ましく、また80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。具体的には、好ましくは40～80質量%であり、より好ましくは45～75質量%である。

【0046】

本発明の水中油型乳化組成物には、上記成分及び水以外に、本発明の効果を損なわない範囲であれば、通常化粧料に配合される各種の界面活性剤、油性成分、シリコン化合物、高級アルコール、フッ素化合物、樹脂、増粘剤、防菌防腐剤、香料、保湿剤、塩類、溶媒、酸化防止剤、キレート剤、中和剤、pH調整剤、昆虫忌避剤、生理活性成分等の成分を使用することができる。

20

【0047】

本発明の水中油型乳化組成物の用途としては、特に制限がなく、化粧料、医薬品、医薬部外品等に好適に用いることができる。本発明の乳化組成物は、水分の閉塞効果に優れる点から、洗い流さず、皮膚に保持するタイプの皮膚外用剤として用いることが好ましく、日焼け止め用途、特にサンスクリーン、サンタン、化粧下地化粧料、紫外線防御能を有するファンデーション等に適用するのが好ましい。

【0048】

30

本発明の水中油型乳化組成物の剤形としては、液状、乳液状、クリーム状、ペースト状、固形状、多層状などに適用が可能であり、さらにシート剤、スプレー剤、ムース剤としても適用できる。

【0049】

本発明の水中油型乳化組成物は、油相中に前記(A)～(C)成分を含有させることで、(C)成分である25で固体状の紫外線吸収剤の析出を抑制し、油相の分散性を高め、優れた経時安定性を得ることができる。本発明の水中油型乳化組成物の乳化粒子の構造は、前記のように、(A)成分が乳化粒子(油相)の界面に存在し、柔らかい構造体(マルチラメラベシクル構造)を形成しており、油相中では(B)成分中に(C)成分が安定に溶解しているものと考えられる。このような構造体を形成することにより、紫外線吸収剤の析出が抑えられ、乳化安定性に優れ、皮膚へのおさまりが良く、べたつき感、きしみ感が抑制され、塗布後の良好な保湿効果が得られる。

40

【0050】

本発明の水中油型乳化組成物は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の油相界面への配向性を高めるため、前記(A)～(C)成分を含有する油相成分を45超の温度で加温溶解し、当該油相成分と15～40の水相成分とを乳化させることにより製造することが好ましい。より具体的には、前記(A)～(C)成分を他の油相成分と共に、45超の温度、好ましくは50～80の温度にて加温溶解させ、均一攪拌混合する。その後、15～40、好ましくは20～30の水相成分と前記油相成分とを転相乳化又は非転相乳化等の方法により、均一に混合させ、水中油型乳化組成物を形成する。この

50

とき、水相成分中に油相成分を徐々に添加して乳化させるのが好ましく、特に水相（（D）成分を含む）中に前記均一攪拌させた油相を徐々に添加し、均一に攪拌混合後、室温まで冷却して乳化組成物を製造することが好ましい。油相の水相への投入と同時にポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）が油相界面で構造体を形成され、安定な水中油型乳化組成物を得ることができる。

# 【0051】

上述の実施形態に関し、本発明はさらに以下の実施態様を開示する。

# 【0052】

<1> 下記の（A）～（C）成分を含有する水中油型乳化組成物。

（A）アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20以上24以下で、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1.5以上4以下であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル

（B）IOB値が0.2以上0.6以下の25で液状の極性油

（C）25で固体状の紫外線吸収剤

# 【0053】

<2> （A）成分のアルキル基又はアルケニル基の炭素数が好ましくは21以上23以下であり、より好ましくは22である<1>記載の水中油型乳化組成物。

<3> （A）成分のエチレンオキサイドの平均付加モル数が、好ましくは1.5以上3以下であり、より好ましくは1.5以上2.5以下である<1>又は<2>記載の水中油型乳化組成物。

<4> （A）成分が、好ましくはポリオキシエチレン（2）アラキルエーテル、ポリオキシエチレン（3）アラキルエーテル、ポリオキシエチレン（4）アラキルエーテル、ポリオキシエチレン（2）ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン（3）ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン（4）ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン（2）カルナービルエーテル、ポリオキシエチレン（3）カルナービルエーテル、及びポリオキシエチレン（4）カルナービルエーテルから選ばれる1種以上であり；より好ましくはポリオキシエチレン（2）ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン（3）ベヘニルエーテル、及びポリオキシエチレン（4）ベヘニルエーテルから選ばれる1種以上である<1>～<3>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<5> （A）成分の含有量が、組成物全量に対し好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である<1>～<4>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<6> （A）成分の含有量が、組成物全量に対し、好ましくは0.01～15質量%、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%である<1>～<5>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<7> （B）成分が、好ましくはシリコン油以外であって、IOB値が0.2以上0.5以下の液状極性油、より好ましくはIOB値が0.22以上0.45以下の液状極性油である<1>～<6>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<8> （B）成分が、好ましくはパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、イソステアリン酸プロピレングリコール、セバシン酸ジエチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピル、及びトリ2-エチルヘキサン酸グリセリルからなる群から選択される1種又は2種以上であり；より好ましくは、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル及びセバシン酸ジイソプロピルから選ばれる1種又は2種である<1>～<7>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<9> （B）成分の含有量が、組成物全量に対し、好ましくは0.125質量%以上、より好ましくは0.25質量%以上、さらに好ましくは1.25質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である<1>～<8>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<10> （B）成分の含有量が、組成物全量に対し、好ましくは0.125～30質量%、

10

20

30

40

50

より好ましくは 0.25 ~ 25 質量%、さらに好ましくは 1.25 ~ 20 質量%である <1> ~ <9> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<11> (B) 成分が、液状油の総量に対して、好ましくは 10 ~ 100 質量%、より好ましくは 30 ~ 100 質量%、さらに好ましくは 50 ~ 100 質量%である <1> ~ <10> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<12> (A) 成分と (B) 成分の含有質量比 (A/B) が、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.03 以上、さらに好ましくは 0.04 以上であり、好ましくは 0.7 以下、より好ましくは 0.5 以下、さらに好ましくは 0.4 以下である <1> ~ <11> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<13> (A) 成分と (B) 成分の含有質量比 (A/B) が、好ましくは 0.01 ~ 0.7、より好ましくは 0.03 ~ 0.5、さらに好ましくは 0.04 ~ 0.4 である <1> ~ <12> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<14> (C) 成分が、好ましくはジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸 2-エチルヘキシル、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン及び 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上であり；より好ましくはジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン及び 2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジンからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である <1> ~ <13> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<15> (C) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは 0.5 質量%以上であり、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 7.5 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である <1> ~ <14> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<16> (C) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは 0.5 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.5 ~ 7.5 質量%、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 質量%である <1> ~ <15> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<17> (B) 成分と (C) 成分の含有質量比 (B/C) が、好ましくは 2 以上、より好ましくは 2.2 以上、さらに好ましくは 2.4 以上であり、好ましくは 20 以下、より好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 4 以下である <1> ~ <16> の水中油型乳化組成物。

<18> (B) 成分と (C) 成分の含有質量比 (B/C) が、好ましくは 2 ~ 20、より好ましくは 2.2 ~ 10、さらに好ましくは 2.4 ~ 4 である <1> ~ <17> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<19> さらに (D) 水溶性高分子を含有する <1> ~ <18> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<20> (D) 水溶性高分子が、好ましくはカルボキシビニルポリマー、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、キサンタンガム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリルアミド、(アクリル酸 Na/アクリロイルジメチルタウリン Na) コポリマー、及びヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上である <19> 記載の水中油型乳化組成物。

<21> (D) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.05 質量%以上であり、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下である <19> 又は <20> 記載の水中油型乳化組成物。

<22> さらに (E) 炭素数 1 ~ 3 の飽和 1 価アルコールを含有する <1> ~ <21> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<23> (E) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 3 質量%以上、さらに好ましくは 5 質量%以上であり、好ましくは 25 質量%以下

10

20

30

40

50

、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である<22>記載の水中油型乳化組成物。

<24>さらに(F)多価アルコールを含有する<1>~<23>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<25>(F)成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である<24>記載の水中油型乳化組成物。

<26>好ましくは日焼け止め用途である<1>~<25>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

10

<27>好ましくは(A)~(C)成分を含有する油相成分を45 超、好ましくは50~80 の温度で加温溶解し、当該油相成分と15~40 、好ましくは20~30 の水相成分とを乳化することにより得られる<1>~<26>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<28>好ましくは前記水相成分中に油相成分を徐々に添加して乳化させる<27>記載の水中油型乳化組成物。

<29><1>~<28>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物の日焼け止め用皮膚外用剤としての使用。

<30>下記(A)~(C)成分を含有する油相成分を45 超の温度で加温溶解し、当該油相成分と15~40 の水相成分とを乳化することを特徴とする水中油型乳化組成物の製造法。

20

(A)アルキル基又はアルケニル基の炭素数が20以上24以下で、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1.5以上4以下であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル

(B)IOB値が0.2以上0.6以下の25 で液状の極性油

(C)25 で固体状の紫外線吸収剤

<31>前記水相成分中に油相成分を徐々に添加して乳化させる<30>記載の水中油型乳化組成物の製造法。

#### 【実施例】

#### 【0054】

30

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

#### 【0055】

説明にあたり、以下の実施例、比較例で用いた耐水性試験及び官能評価の方法について述べる。

#### 【0056】

##### (1)構造体形試験

表1に示す試料を調製し、得られた水中油型乳化組成物中から乳化粒子を取り出し、目視にて観察し、構造体形成を下記基準にて評価した。

##### 〔構造体形成評価基準〕

40

3：乳化粒子が崩壊せず、油相界面付近に構造体の形成が確認できる。

2：油相界面付近に構造体の形成が確認できるが、すぐに崩壊する。

1：粒子が崩壊しないが、油相全体に構造体の形成が確認できる。

-：油相中に構造体の確認ができない。

#### 【0057】

##### (2)閉塞性試験

表2、3に示す試料をそれぞれ100μLずつ、親水性メンブランフィルター(MF-ミリポア GSWP02500、日本ミリポア社製;孔径0.22μm、フィルター直径15mmにカットして利用)を添加し、37 のホットプレート上で十分に乾燥させ、試料乾燥膜フィルターを作成した。セルに純水5gを入れ、前記試料乾燥膜フィルターによ

50

り蓋をし、湿度30%、温度30℃下での重量変化を測定した。その結果を最小二乗法により算出される( $nX + m$ ;  $X$ は時間 $h$ )の $n$ を水分蒸散速度(単位: $mg/h$ )とし、絶対値としてプロットした各試料計3回の平均値を求めた。尚、水分蒸散速度は、水分蒸散速度が小さいほど、蒸散を抑制したことになる。

【0058】

(3) 安定性試験

0で1ヶ月間保存した試料について、目視及び偏光顕微鏡(ECLIPSE 80i、ニコン社製)にて、試料中の結晶の析出有無を確認した。下記結晶析出判定基準に準じて評価を行った。

【0059】

10

〔結晶析出判定基準〕

3: 結晶なし

2: 僅かに結晶あり

1: 結晶あり

【0060】

(4) UV防御能試験

各試料を $2mg/cm^2$ の割合でPMMA板に塗布し、乾燥後、PMMA板上の試料の所定8箇所をSPFアナライザー(SPF 290S plus、Optometricus USA, Inc製)を用いて紫外線防御能を測定した。実施例9の試料と比べ、各試料のUV防御能を次式により求め、下記評価基準に基づき評価を行った。

20

【0061】

UV防御能(%) = (試料の平均SPF値) / (実施例9の試料の平均SPF値) × 100

【0062】

〔UV防御能向上率の評価基準〕

3: 90%以上

2: 70%以上90%未満

1: 70%未満

【0063】

(5) 官能評価

30

専門パネラー10名により、表2、3に示す試料を実際に使用した時の、のび・つきの良さ(均一に伸びてむらにならない)、保湿感、べたつき感、きしみ感の有無の各使用特性を次の評価基準に従って評価してもらい、その平均点を示した。

(評価基準)

【0064】

(a) のび・つきの良さ

5点: のび・つきが非常に良い

4点: のび・つきが良い

3点: のび・つきが普通

2点: のび・つきが悪い

1点: のび・つきが非常に悪い

40

(b) 保湿感

5点: 肌のうるおい感が非常に高い

4点: 肌のうるおい感が高い

3点: 普通

2点: 肌のうるおい感が少ない

1点: 肌のうるおい感が非常に少ない

(c) べたつき感

5点: べたつき感が非常に少ない

4点: べたつき感が少ない

50

3点：普通

2点：べたつき感が多い

1点：べたつき感が非常に多い

(d) きしみ感

5点：きしみ感が非常に弱い

4点：きしみ感が弱い

3点：普通

2点：きしみ感が強い

1点：きしみ感が非常に強い

【0065】

10

〔ポリオキシエチレンアルキルエーテルの種類の検討〕

実施例1、比較例1～5

表1に示す処方に従い、水中油型サンスクリーンを調製した。これらを用い、前記構造体形試験を実施した。試験結果を表1に合わせて示す。

【0066】

【 表 1 】

成分		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
1	A	1					
2	ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル		1				
3	ポリオキシエチレン(5)ベヘニルエーテル			1			
4	ポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル				1		
5	ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル					1	
6	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル						
7	ベヘニルアルコール						1
8	パラメトキシケイヒ酸2-エチルヘキシル ※1	20	20	20	20	20	20
9	ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル ※2	3	3	3	3	3	3
評価	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
構造体形成		3	2	—	—	—	1
※1 ユビナール MC-80(BASF社製)							
※2 ユビナール A PLUS(BASF社製)							

【 0 0 6 7 】

( 製造方法 )

a : 成分 ( 1 ) ~ ( 8 ) を 8 0 で加熱溶解し、均一に混合する。

b : a をスポイトに取り、( 9 ) に滴下する

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 8 】

実施例 1 の水中油型乳化組成物では、油相界面に構造体が形成されていた。当該カプセルの中心部はパラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル及びジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルであったことから、構造体はポリオキシアルキレンアルキルエーテル ( A ) が形成に関与していることが分かった。一方、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( A ) を、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( A ) 以外のポリオキシエチレンアルキルエーテルに置換した比較例 1 ~ 4 では、油相中に構造体は確認されなかった。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( A ) を、ベヘニルアルコールに置換した比較例 5 では、油相界面だけでなく、油相全体が固化し、界面付近での構造体は確認できなかった。

10

## 〔 極性油の検討 〕

実施例 2 ~ 8 、 比較例 6 ~ 9

表 2 に示す処方に従い、水中油型サンスクリーンを調製した。これらを用い、前記閉塞性試験、安定性試験、官能評価を実施した。試験結果を表 2 に合わせて示す。

## 【 0 0 6 9 】

【表 2】

成分	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
1 A ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2 B パラメトキシケイ化酸2-エチルヘキシル ※1	12									12	
3 B イノステアリン酸プロピレングリコール		12				12					
4 B セバシン酸ジエチルヘキシル			12								
5 B セバシン酸ジイソプロピル				12							
6 B トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル					12						
7 流動パラフィン								12			
8 ジノステアリン酸ポリエチレングリコール									12		
9 C ジエチルアミノビドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル ※2	3	3	3	3	3			3	3	3	3
10 C 2,4-ビス[[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン ※3						3					
11 C 2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン ※4							3				
12 F グリセリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
13 F 1,3-ブチレンジグリコール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14 E エタノール	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
15 D (アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー ※5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
16 D キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
17 エデト酸2ナトリウム	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
18 純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価	閉塞効果(水分蒸散速度)	9.4	9.5	9.5	9.6	9.3	9.4	9.5	9.7	10	-
	安定性(析出有無の目視確認)	3	3	3	3	3	3	3	1	3	-
	安定性(析出有無の偏光顕微鏡観察確認)	3	2	2	3	2	3	3	1	2	-
	のび・つき	4.5	4.6	4.5	4.8	4.6	4.6	4.4	3.8	3.4	-
	保湿度	4.2	4.3	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2	-
	べたつき感	4.4	4.5	4.6	4.6	4.4	4.5	4.6	3.8	3.5	-
	きしみ感	4.2	4.3	4.2	4.2	4.3	4.2	4.3	4.2	4.2	-

※3 チノゾーブS(BASF社製)  
 ※4 ユビナールT-150(BASF社製)  
 ※5 SIMULGEL EG(SEPPIC社製)

【0070】

(製造方法)

- a : 成分(1) ~ (11)を70 で加熱溶解し、均一に混合する。  
 b : 成分(12) ~ (18)を室温(25 ± 3)にて均一に混合する。  
 c : bを攪拌しながら、aを徐々に加えて均一に混合する。  
 d : cを室温までを冷却する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 1 】

表 2 より明らかなように本発明の成分を用いた水中油型乳化組成物では、析出は目視にて確認されず、使用感も優れたものであった。一方、( B ) 成分以外の油剤に置換した比較例 6、7 では、析出が確認され、閉塞効果、使用感のいずれも実施例よりも低い評価となった。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( A ) をパラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシルに置換した比較例 8 では構造体の確認はされず、( C ) 成分の析出が生じ、閉塞効果、使用感のいずれも実施例よりも低い評価となった。また、比較例 9 は分離してしまい、評価ができなかった。

## 〔 配合量比の検討 〕

## 実施例 9 ~ 2 0

表 3 に示す処方に従い、水中油型サンスクリーンを調製した。これらを用い、前記閉塞性試験、安定性試験、UV 防御能試験、官能評価試験を実施した。試験結果を表 3 に合わせて示す。表 3 中、UV 防御能試験結果において、実施例 9 に比べて、UV 防御能が低くなっているが、UV 防御能をそれ程必要としない日常使用のサンスクリーンとして好適に利用できるものである。

## 【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

成分		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
1	A	ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル	1	2	0.2	1	1	0.2	6	1	1	1	1
2	B	パラオキシベンゼン2-エチルヘキシル ※1	7.5	7.5	7.5	6	15	15	3	6	7.5	9	7.5
3	C	ジエチルアミノヒドロキシベンジル安息香酸ヘキシルエステル ※2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3	1	3	0.5	5	0.3
4	F	グリセリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5	F	1,3-ブチレンジグリコール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	E	エタノール	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
7	D	(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー ※5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
8	D	キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
9		ジメチルポリジメチルシロキサン(6mm <sup>2</sup> /s) ※6	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
10		ヒアルロン酸 ※7	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
11		海藻抽出物 ※7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
12		加水分解コラーゲン ※8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
13		ローヤルゼリーエキス ※9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14		ハトムギ種子エキス ※10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
15		火棘エキス ※11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
16		オランダカラシ抽出物 ※12	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
17		エタノール2ナトリウム	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
18		純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
(A)/(B)		0.133	0.267	0.027	0.500	0.667	0.067	0.013	2.000	0.167	0.133	0.111	0.133
(B)/(C)		3.0	3.0	3.0	2.4	2.4	6.0	5.0	3.0	2.0	1.50	1.8	25.0
閉塞効果(水分蒸散速度)		9.2	9.1	9.5	9.0	8.9	9.3	9.3	6.5	8.9	9.0	9.2	9.1
安定性(折出有無の目視確認)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
安定性(折出有無の偏光顕微鏡観察確認)		3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
UV防御能		3	3	3	3	3	3	3	1	2	2	3	2
のび・つき		4.5	4.3	4.5	4.2	4.3	4.1	4	3.8	4.5	4.3	4.2	4.2
保湿度		4.2	4.4	4.2	4.5	4.2	4.6	4.4	4.7	4.3	4.4	4	4.3
べたつき感		4.4	4.2	4.2	4.3	4.6	4	3.6	4	4.2	4.4	3.2	4.8
きしみ感		4.2	4.4	4.5	4.2	4.2	4.8	4.6	4	4	4.2	4	4.3
※6 シリコンKF-96A(6CS)(信越化学工業社製)													
※7 海藻エキスM(丸善製薬社製)													
※8 プロモイスイスWU-32R(成和化成社製)													
※9 ローヤルゼリーエキス(一丸ファルコス社製)													
※10 ヨクイニン抽出液BG-S(丸善製薬社製)													
※11 火棘(丸善製薬社製)													
※12 WaterGress-KB(Silab社製)													

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

## (製造方法)

a：成分(1)～(3)、(9)を70 で加熱溶解し、均一に混合する。

b：成分(4)～(8)、(10)～(18)を室温(25 ± 3 )にて均一に混合する。

c：bを攪拌しながら、aを徐々に加えて均一に混合する。

d：cを室温までを冷却する。

## 【0074】

以下に本発明の乳化組成物の処方例を挙げる。のび・つきが良く、きしみ感、べたつき感が抑えられ、安定性に優れ、UV防御効果に優れ、かつ保湿効果にも優れたものであることが期待される。

10

## 【0075】

処方例1 (水中油型サンスクリーン)

成分

〔(A)成分〕 含有量(質量%)

ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル 1

〔(C)成分〕

ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル 2

2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}  
-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン 1

2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]  
-1,3,5-トリアジン 0.5 20

〔(B)成分〕

パラメトキシケイヒ酸2-エチルヘキシル 7.5

〔(F)成分〕

グリセリン 0.5

1,3-ブチレングリコール 1

〔(E)成分〕

エタノール 10

〔(D)成分〕

(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー 2.5 30

キサンタンガム 0.1

〔その他成分〕

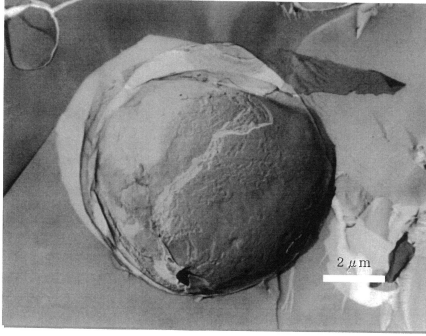
ジメチルポリシロキサン(6mm<sup>2</sup>/s) 3.0

エデト酸2ナトリウム 0.02

フェノキシエタノール 0.1

純水 残 量

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 村田 武司

神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 株式会社カネボウ化粧品内

審査官 木原 啓一郎

(56)参考文献 国際公開第2011/065439(WO, A1)

国際公開第2011/155404(WO, A1)

特開平07-291827(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00 - 8/99

A61Q 1/00 - 90/00