

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月2日(02.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/098099 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/894 (2006.01) A61K 8/40 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/001268

(22) 国際出願日: 2010年2月25日(25.02.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-045062 2009年2月27日(27.02.2009) JP
特願 2010-039564 2010年2月25日(25.02.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.)
[JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座七丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大村孝之 (OMURA, Takayuki) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SUNSCREEN COSMETIC

(54) 発明の名称: 日焼け止め化粧料

(57) Abstract: Disclosed is a sunscreen cosmetic comprising (a) isodecyl neopentanoate, (b) an ultraviolet ray absorber, (c) an ultraviolet ray scattering agent, and (d) a silicone oil. The component (b) is preferably at least one compound selected from a para-aminobenzoic acid derivative, a salicylic acid derivative, a cinnamic acid derivative, a β , β -diphenylacrylate derivative, a benzophenone derivative, a benzylidene camphor derivative, a phenylbenzimidazole derivative, a triazine derivative, a phenylbenzotriazole derivative, an anthranil derivative, an imidazoline derivative, a benzalmalonate derivative and a 4,4-diarylbutadiene derivative, and the component (c) is preferably zinc oxide and/or titanium dioxide. It is more preferred that the sunscreen cosmetic additionally comprise, as a component (e), at least one component selected from a silicone-type surfactant, glycerin and a polyglycerin fatty acid ester.

(57) 要約: (a) ネオペンタン酸イソデシルと、(b) 紫外線吸収剤と、(c) 紫外線散乱剤と、(d) シリコン油を含有する日焼け止め化粧料を提供する。(b) 成分としては、パラアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンシオノウ誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、アントラニル誘導体、イミダゾリン誘導体、ベンザルマロナート誘導体、4, 4-ジアリールブタジエン誘導体の中から選ばれる1種または2種以上であり、(c) 成分としては、酸化亜鉛および/または二酸化チタンであることが好ましい。また、(e) 成分として、シリコン系界面活性剤、グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類の中から選ばれる1種または2種以上を含むことがさらに好ましい。

WO 2010/098099 A1

明 細 書

発明の名称： 日焼け止め化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型または油中水型乳化日焼け止め化粧料に関する。さらに詳しくは、本発明は、使用性、製剤安定性、使用後の洗浄性に優れ、高いSPF値を実現できる水中油型または油中水型日焼け止め化粧料に関する。

背景技術

[0002] 地表に届く紫外線には、UV-A（320～400nm）およびUV-B（290～320nm）があるが、そのうち、UV-Aは過度に浴びると皮膚に紅斑を惹起させ、急性の炎症反応を起こし、その後黒化をもたらし、皮膚癌の原因の一つとなることが知られている。また、UV-Bは紅斑惹起は弱いですが、皮膚の還元メラニンを酸化させてメラニン色素沈着をきたし、黒化させたり、長期暴露により皮膚の早期老化の原因になることが明らかになっている。このように皮膚に及ぼす紫外線の影響が明らかになるにつれて、紫外線遮断効果の高い日焼け止め化粧料に対する要求が高まってきている。紫外線から皮膚を守る指標として、一般にSPF（Sun Protection Factor）値が用いられ、SPF値が高いほど日焼け止め効果が高いとされている。

通常日焼け止め化粧料には、皮膚への紫外線照射を遮断して高いSPF値を得るために、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤が配合されている。紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収することによって紫外線を遮蔽するものであるが、一般に紫外線吸収剤の吸収帯は、高極性で、皮膚刺激性を有する等、皮膚への安全性において好ましくない面を有しており、このため、皮膚への刺激がなく、使用性の良好なシリコン油などとの併用が行われている。しかしながら、高極性油である紫外線吸収剤と非極性油であるシリコン油を併用すると、油相の均一性に劣り、乳化安定性に問題が生じたり、皮膚に対して塗りむらを生じるといった問題が生じる。

一方、紫外線散乱剤は、紫外線を散乱させることによって紫外線を遮蔽す

るものであり、従来から酸化亜鉛、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の無機顔料が用いられている。これらは広帯域に亘って紫外線を遮蔽することができ、しかも不活性であるため皮膚安全性も高く、より有用な紫外線遮蔽剤である。

しかしながら、これらの無機顔料、特に二酸化チタンや酸化亜鉛は、前述するように紫外線遮蔽効果は高いものの、被覆力（隠蔽力）も大きいため、皮膚に塗布すると化粧膜が白くなり、白浮きの原因となる。このため、微粒子状にした二酸化チタンや酸化亜鉛を用いることが提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。これらの粒子は微細であるほど紫外線の遮蔽効果は高く、かつ可視光線部での光透過性が高まり、透明性が高まることが知られている。

しかし、これらの無機顔料の微粒子は一般に凝集性が高く、化粧料等の配合系に微粒子状態で安定的に分散させることは困難である。そのため、期待されるほど紫外線遮蔽効果並びに透明性は得られていないのが現状である。また、これらの微粒子顔料は光の屈折率が高いため、多量に用いると隠蔽性が高くなり、白浮き等が生じて不自然な化粧仕上がりになってしまう。さらに、粒子の凝集によって、化粧料の延展性を妨げ、また皮膚に塗布した時にきしみ感を生じる等、使用性上の問題が生じる。

このため、これらの紫外線散乱剤は、配合量が自ずと制限され、所望の紫外線遮蔽効果を十分に発揮し得る日焼け止め化粧料を提供することが望まれている。この点を解決するため、油相分散剤、使用性に優れた日焼け止め化粧料を得る技術として、イソノナン酸エステルを用いる方法（特許文献4）が見出されており、また発明者らは、2-エチルヘキサン酸2-エチルヘキシルを用いる方法（特許文献5）を見出している。しかしながら、この方法によっても、水相・油相の均一性や乳化安定性、酸化亜鉛・二酸化チタンの分散性は十分であったが、唯一、使用性の面で、肌へののびや広がり、なめらかな、さらっとしたべたつきのない使用性といった面では、完全に十分であるとは言えなかった。

一方、本願で用いられるネオペンタン酸イソデシルは、二酸化チタンの微細分散物を得るための分散媒として使用できることは知られているが、有機系の紫外線吸収剤を配合し、乳化組成物とした場合の使用性、洗浄性の向上については検討されていない。（特許文献6，7）

特許文献1：特公昭47-42502号公報

特許文献2：特開昭49-450号公報

特許文献3：特開昭64-7941号公報

特許文献4：特開2000-169353号公報

特許文献5：特開2007-145722号公報

特許文献6：特表平8-507081号公報

特許文献7：特開2000-128755号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の目的は、紫外線吸収剤および紫外線散乱剤が有する、優れた紫外線遮蔽効果を十分に発揮し、かつ皮膚へのなじみがよく、べたつかないといった使用性にも優れ、かつ使用後の皮膚からの化粧料の除去が容易である（洗浄性が良い）日焼け止め化粧料を提供することである。

より詳細には、高極性油である紫外線吸収剤と、使用性改善剤であるシリコーン油のような非極性油の併用系でも安定な乳化組成物を提供すること、さらには、紫外線散乱剤である二酸化チタンや酸化亜鉛を配合しても安定して均一に分散し、さらに再分散性を向上させることによって、白浮きせず、透明感のある自然な仕上がりの高SPF値が実現可能で、皮膚へのなじみ、のびがよく、さっぱりとしてべたつかない使用感に優れた化粧料を提供することである。

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討を行ったところ、ネオペンタン酸イソデシルを用いて水中油型あるいは油中水型の日焼け止め化粧料を調製することによって、高極性油である紫外線吸収剤と使用性改善剤の

非極性油であるシリコーン油との相溶性がよく、乳化安定性に優れ、かつ二酸化チタン、酸化亜鉛の分散性に優れることを見出した。特に、一般に凝集性の強い微粒子状物に対しても優れた分散能があり、さらにシリコーン系界面活性剤の存在下では、日焼け止め化粧料として、安定性および皮膚へのなじみ、のびがよく、さっぱりとしてべたつかない等の使用性の両面において、優れた組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて開発されたものである。

課題を解決するための手段

[0004] すなわち本発明は、(a) ネオペンタン酸イソデシルと、(b) 紫外線吸収剤と、(c) 紫外線散乱剤と、(d) シリコーン油を含有する水中油型または油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、(b) 成分が、パラアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンショウノウ誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、4, 4-ジアリールブタジエン誘導体の中から選ばれる1種または2種以上である上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、(c) 成分が、酸化亜鉛および／または二酸化チタンである上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、酸化亜鉛の平均一次粒子径が5～40 nmである上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、二酸化チタンの平均一次粒子径が5～30 nmである上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、化粧料全量中に、(a) 成分を1～60質量%、(b) 成分を3～20質量%、(c) 成分を0.5～50質量%、(d) 成分を1～70質量%含有する上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、さらに(e) シリコーン系界面活性剤、グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類の中から選ばれる1種または2種以上を含

む上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、（e）成分としてのシリコーン系界面活性剤が、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、分岐型ポリグリセリン変性シリコーン、架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーンの中から選ばれる１種または２種以上である、上記日焼け止め化粧料を提供する。

また本発明は、化粧料全量中に（e）成分を０．０１～２０質量％含有する、上記日焼け止め化粧料を提供する。

発明の効果

- [0005] 本発明により、紫外線吸収剤および紫外線散乱剤が有する優れた紫外線遮蔽効果を十分に発揮し、かつ皮膚へのなじみがよく、べたつかないという使用性、さらには使用後の洗浄性にも優れ、しかも分散性、安定性に優れる日焼け止め化粧料が提供される。

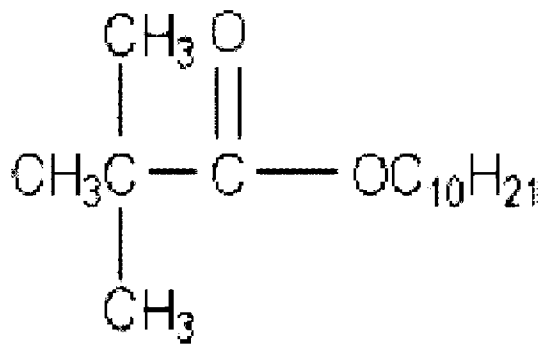
発明を実施するための形態

- [0006] 以下に、本発明の最良の実施の形態について説明する。

以下、本発明について詳述する。

本発明の化粧料には、（a）成分として、下記式（１）で示されるネオペンタン酸イソデシルが用いられる。

（化１）



(1)

本発明に用いられる (a) 成分の市販品としては、ネオライト 100P [高級アルコール工業 (株) 社製]、AEC

Isodecyl Neopentanoate [Bermel Chemical Company社製]、Geraphyl SLK [International

Speciality Products]、Dub VCI 10 [Sterinerie Dubois Fils] 等が挙げられる。

[0007] 従来、肌なじみ等の使用性向上のために、炭素鎖長 9 のイソノナン酸のエステルなどが一般に用いられ、一方で、本発明者らは、さらに短い炭素鎖長をもつ 2-エチルヘキサン酸 (炭素鎖長 8) のエステルの中から特に、2-エチルヘキサン酸 2-エチルヘキシルや 2-エチルヘキサン酸イソノニルを見出している。これらは、酸化亜鉛、二酸化チタンの分散性にも優れ、適度な「さっぱりさ」と「みずみずしさ」を感じることができる日焼け止め化粧料を提供できるが、使用後の洗浄性という点では、十分に満足されるものではなく、本発明はこの点を解決したものである。

[0008] (a) 成分の配合量は、本発明の日焼け止め化粧料中に下限値を 1 質量%以上とするのが好ましく、より好ましくは 3 質量%以上、特に、5 質量%以上とするのが好ましい。また上限値は、60 質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは 40 質量%以下、特に、30 質量%以下とするのが好ましい。配合量が 1 質量%未満では、乳化安定性、分散性、使用性における効

果が十分に発現し難く、一方、60質量%を超えて配合しても配合量の増大に見合う効果が得られない。

- [0009] (b) 成分としての紫外線吸収剤としては、一般に化粧品に用いられるものを広く挙げることができ、特に限定されるものでないが、好ましくはパラアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、 β , β -ジフェニルアクリラート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンシヨウノウ誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、アントラニル誘導体、イミダゾリン誘導体、ベンザルマロナート誘導体、4, 4-ジアリールブタジエン誘導体等が例示される。ただしこれらに限定されるものでない。
- [0010] 上記パラアミノ安息香酸誘導体としては、パラアミノ安息香酸（以下、「PABA」と略記する）、エチルPABA、エチルージヒドロキシプロピルPABA、エチルヘキシルージメチルPABA（例えば「エスカロール（Escalol）507」；ISP社）、グリセリルPABA、PEG-25-PABA（例えば「ユビヌルP25」；BASF社）などが例示される。
- [0011] 上記サリチル酸誘導体としては、ホモサラート（homosalate）（例えば「ユーソレックス（Eusolex）HMS」；ロナ（Rona）／EMインダストリーズ社）、エチルヘキシルサリチラート（例えば「ネオ・ヘリオパン（Neo Heliopan）OS」；ハーマン・アンド・レイマー（Haarmann and Reimer）社）、ジプロピレングリコールサリチラート（例えば「ディピサル（Dipsal）」；スケル社（Scher））、TEAサリチラート（例えば「ネオ・ヘリオパンTS」；ハーマン・アンド・レイマー社）などが例示される。
- [0012] 上記ケイ皮酸誘導体としては、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（例えば「パルソールMCX」；ホフマンーラ・ロシュ社）、メトキシケイ皮酸イソプロピル、メトキシケイ皮酸イソアミル（例えば「ネオ・ヘリオパンE1000」；ハーマン・アンド・レイマー社）、シンノキサート、DEAメトキシシンナマート、メチルケイ皮酸ジイソプロピル、グリセリルエチルヘキサノアートージメトキシシンナマートなどが例示される。

- [0013] 上記 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体としては、オクトクリレン (Octocrylene) (例えば「ユビヌルN 5 3 9」; BASF社)、エトクリレン (Etocrylene) (例えば「ユビヌルN 3 5」; BASF社) などが例示される。
- [0014] 上記ベンゾフェノン誘導体としては、ベンゾフェノン-1 (例えば「ユビヌル4 0 0」; BASF社)、ベンゾフェノン-2 (例えば「ユビヌルD 5 0」; BASF社)、ベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン (例えば「ユビヌルM 4 0」; BASF社)、ベンゾフェノン-4 (例えば「ユビヌルMS 4 0」; BASF社)、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6 (例えば「ヘリソープ (Helisorb) 1 1」; ノルクアイ (Norquay) 社)、ベンゾフェノン-8 (例えば「スペクトラソープ (Spectra-Sorb) UV-2 4」; アメリカン・シアナミド (American Cyanamid) 社)、ベンゾフェノン-9 (例えば「ユビヌルDS-4 9」; BASF社)、ベンゾフェノン-12などが例示される。
- [0015] 上記ベンジリデンショウノウ誘導体としては、3-ベンジリデンショウノウ (例えば「メギゾリル (Mexoryl) SD」; シメックス (Chimex) 社)、4-メチルベンジリデンショウノウ、ベンジリデンショウノウスルホン酸 (例えば「メギゾリルSL」; シメックス社)、メト硫酸ショウノウベンザルコニウム (例えば「メギゾリルSO」; シメックス社)、テレフタリリデンジショウノウスルホン酸 (例えば「メギゾリルSX」; シメックス社)、ポリアクリルアミドメチルベンジリデンショウノウ (例えば「メギゾリルSW」; シメックス社) などが例示される。
- [0016] 上記フェニルベンゾイミダゾール誘導体としては、フェニルベンゾイミダゾールスルホン酸 (例えば「ユーソレックス2 3 2」; メルク社)、フェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム (例えば「ネオ・ヘリオパンAP」; ハーマン・アンド・レイマー社) などが例示される。
- [0017] 上記トリアジン誘導体としては、アニソトリアジン (例えば「チノソープ (Tinosorb) S」; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (Ciba Specialty

Chemicals) 社)、エチルヘキシルトリアゾン(例えば「ユビヌル T 1 5 0」; BASF 社)、ジエチヘキシルブタミドトリアゾン(例えば「ユバソーブ(Uvasorb) HEB」; シグマ 3 V (Sigma 3V) 社)、2, 4, 6-トリス(ジイソブチルー 4'-アミノベンザルマロナート)-s-トリアジンなどが例示される。

[0018] 上記フェニルベンゾトリアゾール誘導体としては、ドロメトリゾール(Drometrizole) トリシロキサン(例えば「シラトリゾール(Silatrizole)」; ローディア・シミー(Rhodia Chimie) 社)、メチレンビス(ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール)[例えば、「チノソーブ M」(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社)として水性分散液におけるマイクロ化形態のものとして販売され、また、「ミキシム(Mixxim) BB/100」(フェアマウント・ケミカル(Fairmount Chemical) 社)として固体形態のものとして販売されている]などが例示される。

[0019] 上記アントラニル誘導体としては、アントラニル酸メンチル(例えば「ネオ・ヘリオパン MA」; ハーマン・アンド・レイマー社)などが例示される。

上記イミダゾリン誘導体としては、エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオナートなどが例示される。

[0020] 上記ベンザルマロナート誘導体としては、ベンザルマロナート官能基を有するポリオルガノシロキサン(例えば「パルソール SLX」; ホフマン・ラ・ロシュ社)などが例示される。

[0021] 上記 4, 4-ジアリールブタジエン誘導体としては、1, 1-ジカルボキシ(2, 2'-ジメチルプロピル)-4, 4-ジフェニルブタジエンなどが例示される。

[0022] 中でも、特に好ましくは、エチルヘキシルサリチラート、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、オクトクリレン、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン

ー4、ベンゾフェノンー5、4-メチルベンジリデンシヨウノウ、テレフタルリデンジシヨウノウスルホン酸、フェニルベンゾイミダゾールスルホン酸、フェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム、アニソトリアジン、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、2, 4, 6-トリス（ジイソブチルー4'-アミノベンザルマロナート）-s-トリアジン、ドロメトリゾールトリシロキサン、メチレンビス（ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール）、1, 1-ジカルボキシ（2, 2'-ジメチルプロピル）-4, 4-ジフェニルブタジエン、およびそれらの混合物等が挙げられる。（b）成分は1種または2種以上を用いることができる。

（b）成分の配合量は、本発明日焼け止め化粧料中に下限値を3質量%以上とするのが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。また上限値は20質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは15質量%以下である。配合量が3質量%未満では十分なSPF値を得難く、一方、20質量%を超えて配合しても配合量の増大に見合う効果が得られない。

[0023] （c）成分としての紫外線散乱剤としては、酸化亜鉛、二酸化チタンが好ましく用いられる。

[酸化亜鉛]

本発明で用いられる酸化亜鉛としては、特に制限されることなく化粧料に通常用いられる酸化亜鉛を広く挙げることができる。好ましくはより分散性に優れたものであり、例えば必要に応じて公知の方法で表面処理したものをを用いることができる。

表面処理の方法としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルポリシロキサン等のシリコーン処理；パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルコール等によるフッ素処理；N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理；その他、レシチン処理；金属石鹸処理；脂肪酸処理；アルキルリン酸エステル処理等が挙げられる。なかでも、シリコーン表面処理を施した酸化亜鉛が好ましい。

表面処理に用いられるシリコーンは、特に制限されないが、例えばメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、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、オクタメチルトリシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン・メチル（ポリオキシプロピレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシプロピレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチルセチルオキシシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチルステアロキシシロキサン共重合体等の各種シリコーン油を挙げることができる。好ましくは、メチルヒドロジェンポリシロキサンである。かかるシリコーン処理酸化亜鉛の使用は、撥水性、紫外線遮蔽性、透明性、密着性、分散性に富み、優れた日焼け止め化粧料の提供に有用である。

[0024] 特に本発明化粧料が油中水型乳化日焼け止め化粧料の場合、酸化亜鉛は、かかる表面処理を施したものが好ましく用いられる。一方、水中油型酸化乳化日焼け止め化粧料の場合は、このような疎水化表面処理を施さないものが好ましく用いられる。

[0025] 酸化亜鉛の表面処理に用いられるシリコーンの量は、シリコーン処理酸化亜鉛 100 質量%あたり、通常約 1～20 質量%が用いられ、好ましくは 2～14 質量%、より好ましくは 2～10 質量%、特には 2～5 質量%である。酸化亜鉛のシリコーン処理方法は、特に制限されず、従来公知の方法を適宜選択して行うことができる。

[0026] 本発明に用いられる酸化亜鉛の具体例を示せば、MZ-300（表面処理剤なし、粒径 30～40 nm、テイカ（株）製）、MZ-303S（メチコン処理、粒径 30～40 nm、テイカ（株）製）、MZ-303M（ジメチコン処理、粒径 30～40 nm、テイカ（株）製）、MZ-500（表面処理剤なし、粒径 20～30 nm、テイカ（株）製）、MZ-505S（メチ

コン処理、粒径20～30nm、テイカ（株）製）、MZ-505M（ジメチコン処理、粒径20～30nm、テイカ（株）製）、MZ-700（表面処理剤なし、粒径10～20nm、テイカ（株）製）、MZ-707S（メチコン処理、粒径10～20nm、テイカ（株）製）、FINEX-25（表面処理剤なし、粒径60nm、堺化学（株）製）、FINEX-25LP（ジメチコン処理、粒径60nm、堺化学（株）製）、FINEX-50（表面処理剤なし、粒径20nm、堺化学（株）製）、FINEX-50LP（ジメチコン処理、粒径20nm、堺化学（株）製）、FINEX-75（表面処理剤なし、粒径10nm、堺化学（株）製）などが挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0027] 本発明で用いられる酸化亜鉛は、通常、平均一次粒子径が40nm以下のものが好ましく、より好ましくは30nm以下である。平均一次粒子径が40nmを大きく超える場合は白浮きや白残りの原因となる傾向がみられるからである。平均一次粒子径の下限值は特に限定されるものでないが、粒径が小さくなればなるほど高価になるので、経済性を考慮すれば5nm以上でよく、好ましくは10nm以上である。

[0028] なお、本発明において平均一次粒子径とは、特に制限されず酸化亜鉛並びに二酸化チタンに関して一般的に用いられる方法で測定される一次粒子の径を意味するものであり、具体的には透過電子顕微鏡写真から、粒子の長軸と短軸の相加平均として求められるものである。

粒子の形態は、特に限定されるものでなく、一次粒子の状態であっても、凝集した二次集合体を形成したものでもよい。また球状、楕円形状、破碎状等の形状の別も特に限定されるものでない。

[0029] 本発明におけるシリコーン処理酸化亜鉛のより好ましい態様は、平均一次粒子径が5～40nmのジメチルハイドロジェンポリシロキサン処理酸化亜鉛（1～5質量%の表面処理）である。

[0030] [二酸化チタン]

本発明に用いられる二酸化チタンとしては、特に制限されことなく化粧料

に通常用いられるものを広く挙げることができる。二酸化チタンの結晶形態としては、特に問うものではなく、アナターゼ、ルチルまたはブルカイトのいずれであってもよい。

好ましくは紫外線遮蔽力がより高いものであり、かかるものとしては、例えば紫外線散乱効果を高めるために、表面処理が施されたものを挙げることができる。かかる表面処理法としては、通常化粧料で用いられている処理であれば特段の限定を受けずに用いることができ、このような処理としては、例えば、二酸化チタン表面に油脂を吸着させる方法、水酸基等の官能基を利用しエステル化やエーテル化を起こさせた二酸化チタンを脂肪酸で処理する脂肪酸処理法、前記方法において、脂肪酸に代えてステアリン酸アルミニウムやステアリン酸亜鉛のような脂肪酸のアルミニウム塩や亜鉛塩を用いる金属石鹸処理法、また脂肪酸に代えてメチルポリシロキサンまたはメチルヒドロジェンポリシロキサンを用いるシリコーン処理法、さらに脂肪酸に代えてパーフルオロアルキル基を有するフッ素化合物で処理する方法等が挙げられる。

[0031] 好ましくは、ステアリン酸アルミニウムで処理されたステアリン酸アルミニウム処理二酸化チタンである。ステアリン酸アルミニウム処理二酸化チタンに含まれるステアリン酸アルミニウムの割合は特に制限されないが、1～20質量%が挙げられる。また二酸化チタンの割合としては80～99質量%が好ましい配合量として挙げられる。

[0032] 特に本発明化粧料が油中水型乳化日焼け止め化粧料の場合、二酸化チタンは、かかる表面処理を施したものが好ましく用いられる。一方、水中油型酸化乳化日焼け止め化粧料の場合は、このような疎水化表面処理を施さないものが好ましく用いられる。

[0033] 本発明に用いられる二酸化チタンの具体例として、タイペークCR-50（ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径25nm、石原産業（株）製）、バイエルチタンR-KB-1（ルチル型、酸化亜鉛処理、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径30～40nm、バイエル社製）、タイペー

ク T T O - M - 1 (ルチル型、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム処理、粒径 10 ~ 25 nm、石原産業 (株) 製)、タイプク T T O - D - 1 (ルチル型、酸化ジルコニウム処理、酸化アルミニウム処理、粒径 20 ~ 30 nm、石原産業 (株) 製)、タイプク A - 100 (アナターゼ型、表面未処理、粒径 0.4 μ m、石原産業 (株) 製)、クロノス K A - 10 (アナターゼ型、未処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K A - 15 (アナターゼ型、未処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K A - 20 (アナターゼ型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K A - 30 (アナターゼ型、未処理、粒径 0.2 ~ 0.4 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K A - 35 (アナターゼ型、未処理、粒径 0.2 ~ 0.4 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K A - 80 (アナターゼ型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K R - 310 (ルチル型、未処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K R - 380 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径 0.3 ~ 0.5 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K R - 460 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.2 ~ 0.4 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K R - 480 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径 0.2 ~ 0.4 μ m、チタン工業 (株) 製)、クロノス K R - 270 (ルチル型、酸化亜鉛処理、酸化アルミニウム処理、粒径 0.2 ~ 0.4 μ m、チタン工業 (株) 製)、チタニックス J R - 301 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.3 μ m、テイカ (株) 製)、チタニックス J R - 403 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径 0.25 μ m、テイカ (株) 製)、チタニックス J R - 405 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.21 μ m、テイカ (株) 製)、チタニックス J R - 600A (ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.25 μ m、テイカ (株) 製)、チタニックス J R - 605 (ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径 0.25 μ m、テイカ (株) 製)

）、チタニックスJR-600E（ルチル型、酸化アルミニウム処理、粒径0.27 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJR-603（ルチル型、酸化アルミニウム処理、酸化ジルコニウム処理、粒径0.28 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJR-805（ルチル型、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素処理、粒径0.29 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJR-806（ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、粒径0.25 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJR-701（ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、酸化亜鉛処理、粒径0.27 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJRN-C（ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、酸化ジルコニウム処理、テイカ（株）製）、チタニックスJR-800（ルチル型、酸化アルミニウム処理、二酸化ケイ素処理、テイカ（株）製）、チタニックスJR（ルチル型、未処理、粒径0.27 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJA-1（アナターゼ型、未処理、粒径0.18 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJA-C（アナターゼ型、未処理、粒径0.18 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJA-3（アナターゼ型、未処理、粒径0.18 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJA-4（アナターゼ型、酸化アルミニウム処理、粒径0.18 μ m、テイカ（株）製）、チタニックスJA-5（アナターゼ型、未処理、粒径0.18 μ m、テイカ（株）製）等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない

また、二酸化チタンは紫外線散乱効果を高めるために、微粒子状に調製されたものであってもよい。微粒子二酸化チタンとしては、制限はされないが、好ましくは平均一次粒子径が30nm以下、より好ましくは20nm以下のものを挙げることができる。平均一次粒子径が30nmを大きく超える場合は白浮きや白残りの原因となる傾向にある。平均一次粒子径の下限値は、特に限定されるものでないが、粒径が小さくなればなるほど高価になるので、経済性を考慮すれば5nm以上でよく、好ましくは10nm以上である。

[0034] （c）成分の合計配合量は、本発明日焼け止め化粧料中に下限値を0.5質

量%以上とするのが好ましく、より好ましくは1質量%以上、特に3質量%以上が好ましい。また上限値は50質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは40質量%以下である。配合量が0.5質量%未満では十分なSPF値を得難く、一方、50質量%を超えて配合しても配合量の増大に見合う効果が得られず、また製剤化が困難になる傾向にある。特に(c)成分として酸化亜鉛、二酸化チタンを用いた場合、配合量が過多になると皮膚へののびや白浮きといった使用性の面、あるいは安定性の面で問題が生じるため、好ましくない。

[0035] なお、(c)成分として酸化亜鉛を配合する場合、5～40質量%の範囲で配合するのが好ましい。また二酸化チタンを配合する場合、0.5～10質量%の範囲で配合するのが好ましい。

[0036] (d)成分としてのシリコン油としては、一般に化粧料に用いられるものを広く挙げることができる。具体的には、メチルポリシロキサン、オクタメチルシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、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等を例示することができる。好ましくは、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびデカメチルシクロペンタシロキサン等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。(d)成分は1種または2種以上を用いることができる。

[0037] (d)成分の配合量は、本発明日焼け止め化粧料中に下限値を1質量%以上とするのが好ましく、より好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上である。また上限値は70質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは50質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。配合量が1質量%未満ではとなる傾向がみられ、一方、70質量%を超えて配合しても配合量の増大に見合う効果が得られず、また、べたつきを生じ、紫外線防御効果を劣化させることとなる。

[0038] 本発明化粧料は、上記(a)～(d)成分を必須成分とするが、さらに(

e) 成分として、使用性、安定性向上の点から、シリコーン系界面活性剤、グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を配合してもよい。

[0039] [シリコーン系界面活性剤]

シリコーン系界面活性剤としては、特に限定されるものでなく、例えば、シロキサン骨格をポリエーテル基、エポキシポリエーテル基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基などで変性した非イオン性シリコーン系界面活性剤；シロキサン骨格をアンモニウム塩基で変性したカチオン性シリコーン系界面活性剤；シロキサン骨格をスルホベタイン基で変性した両性シリコーン系界面活性剤などが挙げられるが、これらに限定されるものでない。

[0040] ポリシロキサン鎖に変性基を導入したシリコーン系界面活性剤を用いることによって、2-エチルヘキサン酸エステルだけの使用に比べて、製剤における二酸化チタンおよび酸化亜鉛の分散性および安定性を有意に向上することができ、さらに製剤化に優れた化粧料を調製することができる。

[0041] 好ましくは、親水性から親油性まで広い範囲に亘って極性の調整が可能である点で、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。中でも、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、分岐型ポリグリセリン変性シリコーン、架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーンを好適に挙げることができる。

[0042] 上記ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体としては、PEG/PPG-20/22 ブチルエーテルジメチコン（

「KF-6012」；信越化学工業（株）製）、PEG/PPG-20/20ジメチコン（「BY22-008M」；東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、ラウリルPEG/PPG-18メチコン（「5200 Formulation Aid」；東レ・ダウコーニング（株）製）、PEG/PPG-19/19ジメチコン（「5330 Fluid」；東レ・ダウコーニング（株）製）、PEG/PPG-15/15ジメチコン（「5330 Fluid」；東レ・ダウコーニング（株）製）等が挙げられる。

[0043] ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、PEG-11メチルエーテルジメチコン（「KF-6011」；信越化学工業（株）製）、PEG-9ジメチコン（「KF-6013」；信越化学工業（株）製）、PEG-3（「KF-6015」；信越化学工業（株）製）、PEG-9メチルエーテルジメチコン（「KF-6016」；信越化学工業（株）製）、PEG-10ジメチコン（「KF-6017」；信越化学工業（株）製）、PEG-11メチルエーテルジメチコン（「KF-6018」；信越化学工業（株）製）、PEG-9ジメチコン（「KF-6019」；信越化学工業（株）製）、PEG-12ジメチコン（「SH3771M」、「SH3772M」、「SH3773M」、「SH3775M」等。東レ・ダウコーニング（株）製）等が挙げられる。

[0044] シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体としては、PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン（「KF-6028」；信越化学工業（株）製）が挙げられる。

[0045] アルキル鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、PEG/PPG-10/3オレイルエーテルジメチコン（「KF-6026」；信越化学工業（株）社製）等が挙げられる。

[0046] アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン（「KF-6038」；信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0047] 架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサンとしては、ジメチコン（

ジメチコン／（PEG－１０／１５））クロスポリマー（「KSG－２１０」；信越化学工業（株）製）、シクロメチコン・PEG－１２ジメチコンジメチコンクロスポリマー（「９０１１シリコーンエラストマーブレンド」；東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）が挙げられる。

[0048] アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサンとしては、ミネラルオイル・PEG－１５ラウリルジメチコンクロスポリマー（「KSG－３１０」；信越化学工業（株）製）、イソドデカン・PEG－１５ラウリルジメチコンクロスポリマー（「KSG－３２０」；信越化学工業（株）製）、トリオクタノイン・PEG－１５ラウリルジメチコンクロスポリマー（「KSG－３３０」；信越化学工業（株）製）、スクワラン・PEG－１５ラウリルジメチコンクロスポリマー・PEG－１０ラウリルジメチコンクロスポリマー（「KSG－３４０」；信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0049] 分岐型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ポリグリセリルー３ ジシロキサンジメチコン（「KF－６１００」；信越化学工業（株）製）、ポリグリセリルー３ ポリジメチルシロキシエチルジメチコン（「KF－６１０４」；信越化学工業（株）製）等を挙げられる。

[0050] 架橋型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ジメチコン・（ジメチコン／ポリグリセリン－３）クロスポリマー（「KSG－７１０」；信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0051] アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ミネラルオイル・（ラウリルジメチコン／ポリグリセリン３）クロスポリマー（「KSG－８１０」；信越化学工業（株）製）、イソドデカン・（ラウリルジメチコン／ポリグリセリン３）クロスポリマー（「KSG－８２０」；信越化学工業（株）製）、トリオクタノイン・（ラウリルジメチコン／ポリグリセリン３）クロスポリマー（「KSG－８３０」；信越化学工業（株）製）、スクワラン・（ラウリルジメチコン／ポリグリセリン３）クロスポリマー（「KSG－８４０」；信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0052] アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ラウリルポリグリセリル-3 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン（「KF-6105」；信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0053] 中でも、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖分岐型ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖・アルキル鎖分岐型ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体などが好適に用いられる。

[0054] [グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類]

グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類としては、グリセリルウンデシレネート、グリセリルミリステート、グリセリルステアレート、自己乳化型グリセリルステアレート、グリセリルイソステアレート、グリセリルオレエート、グリセリルオリベート、グリセリルジオレエート、ステアリン酸ポリグリセリル-2、オレイン酸ポリグリセリル-2、ジオレイン酸ポリグリセリル-2、イソステアリン酸ポリグリセリル-2、ジイソステアリン酸ポリグリセリル-2、トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2、ステアリン酸ポリグリセリル-4、オレイン酸ポリグリセリル-4、トリステアリン酸ポリグリセリル-4、ペンタオレイン酸ポリグリセリル-4、ラウリン酸ポリグリセリル-6、ミリスチン酸ポリグリセリル-6、ステアリン酸ポリグリセリル-6、オレイン酸ポリグリセリル-6、トリステアリン酸ポリグリセリル-6、テトラベヘン酸ポリグリセリル-6、ペンタステアリン酸ポリグリセリル-6、ペンタオレイン酸ポリグリセリル-6、ポリリシノレイン酸ポリグリセリル-6、ラウリン酸ポリグリセリル-10、ミリスチン酸ポリグリセリル-10、ステアリン酸ポリグリセリル-10、イソステアリン酸ポリグリセリル-10、オレイン酸ポリグリセリル-10、リノール酸ポリグリセリル-10、ジステアリン酸ポリグリセリル-10、ジイソステアリン酸ポリグリセリル-10、トリステアリン酸ポリグリセリル-10、トリオレイン酸ポリグリセリル-10、ペンタステアリン酸ポリグリセリル

ー１０、ペンタヒドロキシステアリン酸ポリグリセリルー１０、ペンタイソステアリン酸ポリグリセリルー１０、ペンタオレイン酸ポリグリセリルー１０、ヘプタステアリン酸ポリグリセリルー１０、ヘプタオレイン酸ポリグリセリルー１０、デカステアリン酸ポリグリセリルー１０、デカイソステアリン酸ポリグリセリルー１０、デカオレイン酸ポリグリセリルー１０、デカマデミアナッツ脂肪酸ポリグリセリルー１０、ポリリシノレイン酸ポリグリセリルー１０等が挙げられる。

[0055] 本発明化粧料は、水中油型乳化、油中水型乳化のいずれの乳化形式も採り得る。水中油型乳化日焼け止め化粧料とする場合は、（e）成分としてポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類等が好ましく用いられる。また油中水型乳化日焼け止め化粧料とする場合は、（e）成分としてアルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体等が好ましく用いられる。

[0056] （e）成分の配合量は、本発明日焼け止め化粧料中に下限値を０．０１質量％以上とするのが好ましく、より好ましくは０．１質量％以上、特に好ましくは０．５質量％以上である。また上限値は２０質量％以下とするのが好ましく、より好ましくは１０質量％以下である。配合量が０．０１質量％未満では化粧料の安定性が悪くなる傾向がみられ、一方、配合量が２０質量％を大きく超える場合はべとつき感が生じて使用感が悪くなる傾向がある。

[0057] 本発明の化粧料には、上記成分の他に、通常化粧品に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することができる。このような成分としては、水溶性高分子、油溶性高分子、ロウ類、アルコール類、炭化水素油、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、薬剤等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものではない。

[0058] 水溶性高分子としては、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（以下、「AMPS」と略記する）のホモポリマー、あるいはコポリマ

ーが挙げられる。コポリマーは、ビニルピロリドン、アクリル酸アミド、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等のコモノマーとからなるコポリマーである。すなわち、AMP Sホモポリマー、ビニルピロリドン／AMP S共重合体、ジメチルアクリルアミド／AMP S共重合体、アクリル酸アミド／AMP S共重合体、アクリル酸ナトリウム／AMP S共重合体等が例示される。

[0059] さらに、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム／アクリル酸アルキル／メタクリル酸ナトリウム／メタクリル酸アルキル共重合体、カラギーナン、ペクチン、マンナン、カードラン、コンドロイチン硫酸、デンプン、グリコーゲン、アラビアガム、ヒアルロン酸ナトリウム、トラガントガム、キサントガム、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアガム、カルボキシメチルグアガム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、寒天等が例示される。

[0060] 油溶性高分子としては、トリメチルシロキシケイ酸、アルキル変性シリコーン、ポリアミド変性シリコーン、ジメチコンクロスポリマー、（ジメチコン／ビニルジメチコン）クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン等が例示される。

[0061] ロウ類としては、例えば、ミツロウ、カンデリラロウ、カルナウバロウ、ラノリン、液状ラノリン、ジョジョバロウ等が例示される。

[0062] アルコール類としては、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール等の高級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどの多価アルコール等が例示される。

[0063] 炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタ

リンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロプッシュワックス等が例示される。

[0064] 脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、アラキドン酸等が例示される。

[0065] 高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、アラキルアルコール、パチルアルコール、キミルアルコール、カルナービルアルコール、セリルアルコール、コリヤニルアルコール、ミリシルアルコール、ラクセリルアルコール、エライジルアルコール、イソステアリルグリセリルエーテル、オクチルアルコール、トリアコンチルアルコール、セラキルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール等が例示される。

[0066] 脂肪酸エステルとしては、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸コレステリル、ミツロウ脂肪酸 2-オクチルドデシル等が例示される。

[0067] 薬剤としては、L-アスコルビン酸およびその誘導体の塩、グリチルリチン酸ジカルウム、グリチルリチン酸モノアンモニウム等のグリチルリチン酸およびその誘導体、グリチルレチン酸ステアリルなどのグリチルレチン酸およびその誘導体、アラントイン、トラネキサム酸およびその誘導体の塩、アルコキシサリチル酸およびその誘導体の塩、グルタチオンおよびその誘導体の塩、アラントイン、アズレンなどが例示される。

[0068] 本発明の水中油型または油中水型乳化日焼け止め化粧料は、乳液状製品やクリーム状の製品がある。これらの製品は、前記した必須成分および化粧料に通常配合される成分を混合して常法により製造することができる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、配合量はすべて質量%で示す。

実施例に先立ち、本発明で用いた試験法および評価法を説明する。

(実施例 1 ～ 18 および比較例)

下記表 1 ～ 3 に示す処方で、日焼け止め化粧料組成物を調製した。なお、実施例 1 ～ 9 (表 1) は水中油型乳化タイプ、実施例 10 ～ 18 (表 2) は油中水型乳化タイプである。また、表 3 中、比較例 1, 7 は水中油型タイプ、比較例 2 ～ 6, 8, 9 は油中水型乳化タイプである。

[0070] 得られた実施例 1 ～ 18 および比較例 1 ～ 9 の日焼け止め化粧料 (試料) について、それぞれ日焼け止め効果、調製直後の分散性および苛酷試験による安定性 (温度安定性、輸送安定性) について下記評価基準により評価した。またモニター 20 名に各化粧料を使用してもらい、のび・塗り心地、ざらつき感、白残り、べたつき、しっとり感の 5 項目についてアンケートをとって、その結果から、使用感を評価した。結果を表 1 ～ 3 にそれぞれ示す。

[0071] [日焼け止め効果]

日本化粧品工業連合会で策定した「SPF測定法基準」(2000年制定) に準じて、各試料の SPF 値を測定した。

(評価基準)

◎ : SPF 値 50 以上および / または PA +++

○ : SPF 値 30 以上 50 未満および / または PA ++

△ : SPF 値 20 以上 30 未満および / または PA +

× : SPF 値 20 未満

[製造直後の分散性]

各試料を調製した後、スライドガラス上に製剤の一部をとり、目視および顕微鏡により粉体の分散を観察した。

(評価基準)

◎ : 良好。粉体の凝集が認められない

○ : やや良好。1 mm 未満の粉体の凝集体が認められる

△ : やや劣る。1 ～ 2 mm の粉体の凝集体が認められる

×：劣る。2 mm以上の粉体の凝集体が認められる

[苛酷試験による安定性]

(1) 温度安定性

各試料をガラス瓶並びにプラスチック容器に充填し、0℃、25℃、40℃および50℃の温度条件下に1ヶ月保存して、各試料の変化の度合い（変色の有無、臭い、粉体の沈降凝集、比重、粘度、乳化状態）および振盪後の粉体の再分散性（分散に必要な振盪回数、分散性、比重、粘度）を観察した。

(2) ローリング安定性

各試料をスクリー管に充填し、ローリング試験機にて、30回転／1分間するスピードで、5時間ローリング試験を行い、各試料の変化の度合い（変色の有無、臭い、粉体の沈降凝集、比重、粘度、乳化状態）およびローリング試験後の粉体の再分散性（分散に必要な振盪回数、分散性、比重、粘度）を観察した。

(評価基準)

(i) 製剤の変化の度合い

◎：良好。製造時とほぼ同様の状態である

○：やや良好。変色・変臭、粉体の沈降凝集、比重変化、粘度変化、試料の分離がやや認められる

△：やや劣る。変色・変臭、粉体の沈降凝集、比重変化、粘度変化、試料の分離が明らかに認められる

×：劣る。変色・変臭、粉体の沈降凝集、比重変化、粘度変化、試料の分離が著しく認められる。

(ii) 振盪後の粉体の再分散性

◎：良好。製造時とほぼ同様の状態まで速やかに回復する

○：やや良好。振盪回数を要するが製造時に近い状態まで回復する

△：やや劣る。振盪回数を増やすと回復はするが、製造時の状態に比べてやや悪い

×：劣る。振盪回数に関わらず、回復が認められず、粉体の再分散性が著し

く悪い

[使用感]

上記5項目（のび・塗り心地、ざらつき感、白残り、べたつき、しっとり感）について、アンケートの結果から次の基準で評価した。

（評価基準）

- ◎：20名中、15名以上が良好と回答した
- ：20名中、10～14名が良好と回答した
- △：20名中、5～9名が良好と回答した
- ×：20名中、4名未満が良好と回答した

[洗浄性]

各モニターが、肌へ塗布後、6時間後にクレンジング剤を用いて、各サンプルの洗浄性を評価した。

（評価基準）

- ◎：20名中、15名以上が洗浄性が良好と回答した
- ：20名中、10～14名が洗浄性が良好と回答した
- △：20名中、5～9名が洗浄性が良好と回答した
- ×：20名中、4名未満が洗浄性が良好と回答した

[0072]

[表1]

成分名	実施例 1	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	実施例 9
(1)オクチル酸イソナール 【(a)成分】	1	20	40	30	30	30	20	20	20
(2)2-エチルヘキシル酸イソナール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3)イソナール酸イソナール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(4)オクチル酸イソナール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(5)オクタデシル酸イソナール2-エチルヘキシル 【(b)成分】	7.5	7.5	7.5	1.5	5	10	1.5	1.5	1.5
(6)オクチル酸イソナール【(b)成分】	5	5	5	1.5	1.5	10	1.5	1.5	1.5
(7)酸化亜鉛【(c)成分】	10	10	10	10	10	-	9	37	-
(8)疎水化処理酸化亜鉛(*1)【(c)成分】	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(9)二酸化チタン【(c)成分】	1	1	-	1	1	1	1	3	5
(10)疎水化処理二酸化チタン (*2)【(c)成分】	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(11)トリメチルシリルトリメチルシリル共重合体(*3)【(e)成分】	3	-	3	3	3	3	-	-	-
(12)トリメチルシリルトリメチルシリル共重合体(*4) 【(e)成分】	-	3	-	-	-	-	3	3	-
(13)シリルトリメチルシリル共重合体(*5) 【(e)成分】	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(14)ジメチルシリルトリメチルシリル共重合体(*6) 【(e)成分】	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(15)トリメチルシリルトリメチルシリル共重合体(*7)【(d)成分】	15	15	5	15	15	15	15	15	15
(16)トリメチルシリルトリメチルシリル共重合体(*8) 【(d)成分】	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(17)精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(18)エタノール	-	3	3	3	3	3	3	3	3
(19)メタノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(20)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
日焼け止め効果	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造直後の分散性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
減速試験による安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性
	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性	減速安定性
使用感	のび・塗り心地	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ざらつき	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎
	白残り	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎
	べたつき	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
	しっとりざ	○	○	◎	○	◎	○	○	◎
洗浄性		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0073]

[表2]

成分名	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
(1)ネオペンチル酸イソノール [(a)成分]	1	20	40	30	30	30	20	20	20
(2)2-エチルヘキシル酸イソノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3)イソノール酸イソノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(4)オクチル酸イソノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(5)ネオペンチル酸2-エチルヘキシル [(b) 成分]	7.5	7.5	7.5	1.5	5	10	1.5	1.5	1.5
(6)オクチル [(b)成分]	5	5	5	1.5	5	10	1.5	1.5	1.5
(7)酸化亜鉛 [(c)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(8)疎水化処理酸化亜鉛(*1) [(c) 成分]	10	10	10	10	10	10	9	20	35
(9)二酸化チタン [(c)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(10)疎水化処理二酸化チタン (*2) [(c)成分]	1	1	1	1	1	1	1	3	5
(11)トリメチルシリルトリメチルシリル共重 合体(*3) [(e)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(12)トリメチルシリルステアレート(*4) [(e)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(13)シリル鎖・シリコン鎖分岐型ポリシロ キサン共重合体(*5) [(e)成分]	2	2	3	3	3	3	3	3	3
(14)ジメチルアミン酸トリメチル-2(*6) [(e)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(15)シリル鎖ポリシロキサン (6mPa・s) (*7) [(d)成分]	15	15	5	15	15	15	15	15	15
(16)トリメチルシリル酸・テカフイルコト ル混合溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(17)播製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(18)エタノール	-	3	3	3	-	3	3	-	3
(19)ネオペン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(20)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
日焼け止め効果	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
製造直後の分散性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
過酷試験による安定性	温度安定性	変化の度合い	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	湿度安定性	変化の度合い	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
使用感	のび・塗り心地	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
		◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎
	しっとりさ	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
洗浄性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0074]

[表3]

成分名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(1)オレフィン酸イソノル [(a)成分]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(2)2-エチルヘキシル酸イソノル	-	-	-	30	30	30	-	-	20
(3)イソノル酸イソノル	10	20	-	-	-	-	-	-	-
(4)オクチル酸イソノル	-	-	20	-	-	-	20	-	-
(5)オクタデカノール酸2-エチルヘキシル [(b) 成分]	7.5	7.5	7.5	-	7.5	7.5	1.5	1.5	1.5
(6)オクチル [(b)成分]	5	5	5	-	5	5	1.5	1.5	1.5
(7)酸化亜鉛 [(c)成分]	1	-	-	-	-	-	9	-	-
(8)疎水化処理酸化亜鉛(#1) [(c) 成分]	-	10	10	10	10	5	-	20	10
(9)二酸化チタン [(c)成分]	10	-	-	-	-	-	1	-	-
(10)疎水化処理二酸化チタン (#2) [(c)成分]	-	-	1	1	1	5	-	3	10
(11)ポリオキシエチレンポリシロキサン共重 合体(#3) [(e)成分]	-	3	-	-	-	-	3	-	-
(12)グリセリルモノステアレート(#4) [(e)成分]	3	-	-	-	-	-	-	-	-
(13)シリカ・シリコン・シリコン酸型シリカ 共重合体(#6) [(e)成分]	-	0.5	-	3	-	3	-	3	3
(14)ジメチルアクリル酸ナトリウム-2(#6) [(e)成分]	-	-	3	-	3	-	-	-	-
(15)システインナトリウム(8mPa・s) (#7) [(d)成分]	15	15	5	15	-	15	15	30	30
(16)トリス(ジメチルアミノ)メチルメタクリ レート混合物	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(17)精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(18)エタノール	-	3	3	3	-	3	3	-	3
(19)メタノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(20)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
目視止め効果	○	◎	◎	○	△	×	○	×	×
製造直後の分散性	○	◎	△	◎	◎	◎	○	×	◎
通話試験による安定性	温度安定性	変化の度合い	粉体の再分散性	変化の度合い	粉体の再分散性	変化の度合い	粉体の再分散性	変化の度合い	粉体の再分散性
使用感	のび・塗り心地	ざらつき	白残り	べたつき	しっとりさ	洗浄性	変化の度合い	粉体の再分散性	変化の度合い

[0075] (*1) 疎水化処理酸化亜鉛：メチルヒドロジェンポリシロキサン処理酸化亜鉛「SS-Activox

C80」；昭和電工（株）社製

(*2) 疎水化処理二酸化チタン：ステアリン酸アルミニウム処理二酸化チタン「MT-014」；テイカ（株）社製

(*3) ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体：PEG-11メチルエーテルジメチコン（「KF-6011」，HLB値＝14.5；信越化学工業（株）社製

(*4) グリセリルモノステアレート：「ニッコールMGS-ASEV」，HLB値＝6.

0；日光ケミカルス[®]（株）社製

（＊５）アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体：

ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン「KF-6038」，HLB値＝3.0；信越化学工業（株）社製

（＊６）ジイソステアリン酸ポリグリセリル２：「サラコス42V」；日清オイリオ（株）社製

（＊７）ジメチルポリシロキサン：「SH200cs-5cs」；東レ・ダウコーニングシリコーン（株）社製

表１～３の結果から明らかなように、（a）～（d）成分を含有する本発明の水中油型または油中水型乳化日焼け止め化粧料は、比較例の化粧料に比べて、有意に分散性並びに安定性に優れており、それに伴い、日焼け止め効果および使用感に優れていた。

本発明の化粧料は、皮膚へののびがよく、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れ、使用後の洗浄性にも優れていた。

これらの効果は、実施例と比較例との比較からわかるように、エステル油として、ネオペンタン酸イソデシルを用いることによって得られた特有の効果である。

[0076] 以下に、本発明のその他の処方例を示す。

[実施例１９ 水中油型乳化日焼け止め化粧料（クリームタイプ）]

（配合成分）

（質量％）

（水相部）

(1) 1, 3-ブチレングリコール

7. 0

(2) 酸化亜鉛

5. 0

商品名: 「ナノファイン (Nanofine) -K-LP」; 堺化学 (株) 社製

(3) エデト酸二ナトリウム

0. 05

(4) トリエタノールアミン

1. 0

(5) 2, 2'-メチレンビス [6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)

- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール]

商品名: 「チノソープ (Tinosorb) M」; チバ・スペシャリティケミカルズ (Ciba Speciality Chemicals) 社製

3. 0

(6) イオン交換水

残余

(油相部)

(7) 4-メチルベンジリデンカンファール

2. 0

商品名: 「ネオ・ヘリオパン (NEO HELIOPAN) M B C」; シムライズ (Symrise) 社製

(8) サリチル酸オクチル

3. 0

商品名: 「ネオ・ヘリオパン (NEO HELIOPAN) O S」; シムライズ (Symrise) 社製

(9) ネオペンタン酸イソデシル 10. 0

(10) デカメチルシクロペンタシロキサン 10. 0

- (11) ワセリン 5.0
- (12) ステアリルアルコール 3.0
- (13) ステアリン酸 3.0
- (14) グリセリルモノステアレート 3.0
- (15) ポリアクリル酸エチル 1.0
- (16) グルタチオン 適量
- (17) パラベン 適量
- (18) 香料 適量

(製法)

油相部と水相部をそれぞれ70℃に加熱し、溶解させる。水相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、油相部を加え、ホモジナイザーを用い乳化する。乳化物を熱交換機を用い、冷却した。得られた水中油型乳化日焼け止め化粧料は、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れたものであった。また、先に述べたSPF測定によってもSPF値22、PA+の値を示した。

[0077] [実施例20 水中油型乳化日焼け止め化粧料（乳液タイプ）]

(配合成分)

(質量%)

(水相部)

- (1) ジプロピレングリコール 6.0
- (2) エタノール 3.0
- (3) ヒドロキシエチルセルロース 0.3
- (4) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 1.5

商品名：「ネオ・ヘリオパン・ハイドロ (NEO HELIOPAN HYDRO)」；シムライズ (Symrise) 社製

(5) ベンジリデンシヨウノウスルホン酸 1. 5

商品名: 「メギゾリル (Mexoryl) SL」; シメックス (Chimex) 社製

(6) 酸化亜鉛 3. 0

商品名: 「Zinc Oxide neutral」、粒径 40 nm、シムライズ (Symrise) 社製

(7) 二酸化チタン 3. 0

商品名: 「STR-100C」; 堺化学 (株) 社製

(8) イオン交換水 残余

(油相)

(9) ネオペンタン酸イソデシル 4. 0

(10) 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 0. 5

商品名: 「チノソープ (Tinosorb) S」; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (Ciba

Speciality Chemicals) 社製

(11) エチルヘキシルメトキシシンナメート 2. 0

商品名: 「パルソール (Parsol) MCX」; ホフマン-ラーロシュ (Hoffmann-La-Roche) 社製

(12) 4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン 1. 0

商品名: 「パルソール (Palsol) 1789」; ホフマン-ラーロシュ (Hoffmann-La-Roche) 社製

(13) ベンゾフェノン-3 1. 0

商品名: 「ユビナール (Uvinul) M40」; BASF社製

(14) オレイルオレート 5. 0

(15) ジメチルポリシロキサン (6mPa・s) 3. 0

商品名: 「KF-96A-6」; 信越化学 (株) 製

- (16) ワセリン 0.5
 (17) セチルアルコール 1.0
 (18) ソルビタンセスキオレイン酸エステル
 0.8
 (19) トコフェロール 適量
 (20) 香料 適量

(製法)

油相部と水相部をそれぞれ70℃に加熱し溶解させる。水相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、油相部を加え、ホモジナイザーを用い乳化する。乳化物を熱交換機を用い、冷却した。

得られた水中油型乳化日焼け止め化粧料は、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れていた。また、先の述べたSPF測定によってもSPF値25、PA++の値を示した。

[0078] [実施例21 油中水型乳化日焼け止め化粧料 (クリームタイプ)]

(配合成分)

(質量%)

(水相部)

- (1) 1,3-ブチレングリコール 5.0
 (2) イオン交換水 残余

(油相)

- (3) ネオペンタン酸イソデシル 15.0
 (4) オクトクリレン 5.0

商品名: 「ネオヘリオパン (NEO HELIOPAN) 303」; シムライズ (Symrise) 社製

- (5) ブチルメトキシジベンゾイルメタン 3.0

商品名: 「ネオヘリオパン (NEO HELIOPAN)」; シムライズ (Symrise) 社製

(6) 3-(4'-メチルベンジリデン)-d,l-カンファー

3.0

商品名:「ユーソレックス (Eusolex) 6300」;メルク (Merck) 社製

(7) 疎水化処理 (アルミナ・脂肪酸石鹼処理) 二酸化チタン 3.0

商品名:「TT0-S-4」;石原産業 (株) 社製

(8) ジイソステアリン酸グリセリン 3.0

(9) 有機変性モンモリロナイト 1.5

(10) デカメチルシクロペンタシロキサン 10.0

(11) パラベン 適量

(12) 香料 適量

(製法)

油相部と水相部をそれぞれ70℃に加熱し、溶解させる。油相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、ホモジナイザー処理を行いながら水相部を添加する。

得られた油中水型乳化日焼け止め化粧料は、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れていた。また、先の述べたSPF測定によってもSPF値40、PA++の値を示した。

[0079] [実施例22 油中水型乳化日焼け止め化粧料 (クリームタイプ)]

(配合成分)

(質量%)

(水相部)

(1) 1,3-ブチレングリコール 2.0

(2) グリセリン 2.0

(3) イオン交換水 残余

(油相)

(4) ネオペンタン酸イソデシル 23.0

(5) イソアミルー p-メトキシシンナメート 2. 0

商品名：「ネオヘリオパン (NEO HELIOPAN) E1000」；シムライズ (Symrise) 社製

(6) 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. 0

商品名：「チノソープ (Tinosorb) S」；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (Ciba Speciality Chemicals) 社製

(7) 3- (4'-メチルベンジリデン) -d l-カンファー 3. 0

商品名：「ユーソレックス (Eusolex) 6300」；メルク (Merck) 社製

(8) 疎水化処理 (脂肪酸石鹼処理) 二酸化チタン 3. 0

商品名：「MT-014」；テイカ (株) 製

(9) PEG-9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン 3. 0

商品名：「KF-6028」；信越化学工業 (株) 製

(10) ジメチコン・ (ジメチコン/ポリグリセリン-3) クロスポリマー 1. 5

商品名：「KSG-710」；信越化学工業 (株) 製

(11) デカメチルシクロペンタシロキサン 5. 0

(12) ジメチルポリシロキサン 5. 0

(13) パラベン 適量

(14) 香料 適量

(製法)

油相部と水相部をそれぞれ70℃に加熱し、溶解させる。油相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、ホモジナイザー処理を行いながら水相部を添加する。

得られた油中水型乳化日焼け止め化粧料は、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものである。

った。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れていた。また、先の述べたSPF測定によってもSPF値50、PA+++の値を示した。

[0080] [実施例23 油中水型乳化日焼け止め化粧料（乳液タイプ）]

（配合成分）

（質量％）

（水相部）

（1）1，3－ブチレングリコール 5.0

（2）ジプロピレングリコール 2.0

（3）イオン交換水 残余

（油相）

（4）ネオペンタン酸イソデシル 4.0

（5）エトクリレン 5.0

商品名：「ユビナール（Uvinul）N35」；BASF社製

（6）エチルヘキシルメトキシシンナメート 5.0

商品名：「ネオヘリオパン（NEO HELIOPAN）AV」；シムライズ（Symrise）社製

（7）1－（4－tert－ブチルフェニル）－3－（4－メトキシフェニル）

プロパン－1，3－ジオン 5.0

商品名：「ユーソレックス（Eusolex）9020」；メルク（Merck）社製

（8）疎水化処理（ジメチコン処理）酸化亜鉛 5.0

商品名：「MT-FINEX-50LP」；堺化学（株）製

（9）疎水化処理（アルミナ・ジメチコン処理）二酸化チタン 2.0

商品名：「SAS-015」；三好化成（株）製

（10）PEG－3ジメチコン 1.0

商品名：「KF-6015」；信越化学工業（株）社製

（11）PEG－11メチルエーテルジメチコン 2.5

商品名：「KF-6018」；信越化学工業（株）製

（１２）デカメチルシクロペンタシロキサン 2. 0

（１３）ジメチルポリシロキサン 2. 0

（１４）パラベン 適 量

（１５）香料 適 量

（製法）

油相部と水相部をそれぞれ 70℃ に加熱し、溶解させる。油相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、ホモジナイザー処理を行いながら水相部を添加する。

得られた油中水型乳化日焼け止め化粧料は、使用時のきしみやざらつき感がなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れていた。また、先の述べた SPF 測定によっても SPF 値 40、PA++ の値を示した。

実施例 24. 水中油型乳化皮膚化粧料（クリームタイプ）

（配合成分）

（水相部）

（１）ジプロピレングリコール 5. 0

（２）グリセリン 2. 0

（３）酸化亜鉛 5. 0

商品名：「ナノファイン（Nanofine）－K－LP」；堺化学（株）社製

（４）エデト酸二ナトリウム 0. 05

（５）トリエタノールアミン 1. 0

（６）2, 2'-メチレンビス [6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)

- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール] 1. 0

商品名：「チノソーブ（Tinosorb）M」；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ

(Ciba Speciality Chemicals) 社製

(7) イオン交換水 残余

(8) 緑茶エキス 0.1

(油相部)

(8) 4-メチルベンジリデンカンファー 2.0

商品名: 「ネオ・ヘリオパン (NEO HELIOPAN) MBC」; シムライズ (Symrise)
社製

(9) サリチル酸オクチル 3.0

商品名: 「ネオ・ヘリオパン (NEO HELIOPAN) OS」; シムライズ (Symrise)
社製

(10) ネオペンタン酸イソデシル 8.0

(11) ジメチコン 1.5 mPa・s 5.0

(12) α -オレフィンオリゴマー 3.0

(13) ベヘニルアルコール 1.0

(14) ステアリルアルコール 0.5

(15) グリセリルモノステアレート 3.0

(16) ステアリン酸PEG-40 0.5

(17) (ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンナトリウム)

クロスポリマー 0.5

(18) パラベン 適量

(18) 香料 適量

(製法)

油相部と水相部をそれぞれ70℃に加熱し、溶解させる。水相部は、二酸化チタンの分散を十分に行い、油相部を加え、ホモジナイザーを用い乳化する。乳化物を熱交換機を用い、冷却した。得られた水中油型乳化日焼け止め

化粧料は、使用時のきしみやざらつきがなく、しかもさらっとした感触で、べたつかず、使用感触に優れたものであった。さらに、皮膚への白残りがなく、化粧仕上がりにも優れていた。さらに、使用後の洗浄性にも優れたものであった。また、先に述べたSPF測定によってSPF値20、PA+の値を示した。

請求の範囲

- [請求項1] (a) ネオペンタン酸イソデシルと、(b) 紫外線吸収剤と、(c) 紫外線散乱剤と、
(d) シリコーン油を含有する水中油型または油中水型乳化日焼け止め化粧料。
- [請求項2] (b) 成分が、パラアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンシヨウノウ誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、アントラニル誘導体、イミダゾリン誘導体、ベンザルマロナート誘導体、4, 4-ジアリールブタジエン誘導体の中から選ばれる1種または2種以上である請求項1記載の日焼け止め化粧料。
- [請求項3] (c) 成分が、酸化亜鉛および／または二酸化チタンである請求項1または2記載の日焼け止め化粧料。
- [請求項4] 酸化亜鉛の平均一次粒子径が5～40 nmである請求項3記載の日焼け止め化粧料。
- [請求項5] 二酸化チタンの平均一次粒子径が5～30 nmである請求項3記載の日焼け止め化粧料。
- [請求項6] 化粧料全量中に、(a) 成分を1～60質量%、(b) 成分を3～20質量%、(c) 成分を0.5～50質量%、(d) 成分を1～70質量%含有する請求項1～5のいずれかに記載の日焼け止め化粧料。

[請求項7] さらに、(e) シリコーン系界面活性剤、グリセリンまたはポリグリセリン脂肪酸エステル類の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項1～6のいずれに記載の日焼け止め化粧料。

[請求項8] (e) 成分としてのシリコーン系界面活性剤が、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、分岐型ポリグリセリン変性シリコーン、架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーンの中から選ばれる1種または2種以上である請求項7記載の日焼け止め化粧料。

[請求項9] 化粧料全量中に、(e) 成分を0.1～10質量%含有する請求項7または8に記載の日焼け止め化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/894(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/00-8/99, A61Q17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP 2005-206573 A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), particularly, example 117; table 1 (Family: none)	1-9
X, Y	JP 2006-290787 A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), particularly, example 110; table 1 (Family: none)	1-9
X, Y	DE 10210337 A1 (Beiersdorf AG.), 25 September 2003 (25.09.2003), particularly, example 9 & EP 1342463 A1	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2010 (12.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/133828 A1 (DSM Ip Assets B. V.), 21 December 2006 (21.12.2006), particularly, examples; claims (Family: none)	1-9
Y	US 4810490 A (Carter-Wallace, Inc.), 07 March 1989 (07.03.1989), examples (Family: none)	1-9
Y	JP 8-507081 A (Estee Lauder Inc.), 30 July 1996 (30.07.1996), entire text & JP 2000-128755 A & US 5468471 A & EP 686025 A1 & WO 1994/018940 A1 & AU 6442794 A & CA 2156931 A	1-9
P,X	WO 2009/077356 A2 (Ciba Holding Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), example B5 (Family: none)	1-3,5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/894(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i,
A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i,
A61Q17/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X, Y	JP 2005-206573 A (日本精化株式会社) 2005.08.04, 特に実施例 1 1 7 及び表 1 参照 (ファミリーなし)	1-9
X, Y	JP 2006-290787 A (日本精化株式会社) 2006.10.26, 特に実施例 1 1 0 及び表 1 参照 (ファミリーなし)	1-9
X, Y	DE 10210337 A1 (Beiersdorf AG) 2003.09.25, 特に実施例 9 参照 & EP 1342463 A1	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高岡 裕美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

9 7 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2006/133828 A1 (DSM Ip Assets B. V.) 2006.12.21, 特に実施例及び特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1-9
Y	US 4810490 A (Carter-Wallace, Inc.) 1989.03.07, 実施例参照 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 8-507081 A (エスティー ローダー インコーポレーテッド) 1996.07.30, 文献全体 & JP 2000-128755 A & US 5468471 A & EP 686025 A1 & WO 1994/018940 A1 & AU 6442794 A & CA 2156931 A	1-9
PX	WO 2009/077356 A2 (Ciba Holding Inc.) 2009.06.25, 実施例 B 5 参照 (ファミリーなし)	1-3, 5-7