

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6328908号  
(P6328908)

(45) 発行日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>A 6 1 K</b>	<b>8/06</b>	<b>(2006. 01)</b>	A 6 1 K	8/06
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/39</b>	<b>(2006. 01)</b>	A 6 1 K	8/39
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/891</b>	<b>(2006. 01)</b>	A 6 1 K	8/891
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/37</b>	<b>(2006. 01)</b>	A 6 1 K	8/37
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/40</b>	<b>(2006. 01)</b>	A 6 1 K	8/40

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-228962 (P2013-228962)  
 (22) 出願日 平成25年11月5日 (2013. 11. 5)  
 (65) 公開番号 特開2014-114274 (P2014-114274A)  
 (43) 公開日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)  
 審査請求日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-250130 (P2012-250130)  
 (32) 優先日 平成24年11月14日 (2012. 11. 14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1  
 O 号  
 (74) 代理人 110000084  
 特許業務法人アルガ特許事務所  
 (74) 代理人 100077562  
 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) 液状油 0.5 ~ 30 質量%、

(C) 疎水化処理微粒子金属酸化物粉末 0.1 ~ 30 質量%

【請求項 2】

(A) 成分と (C) 成分の含有質量比 (A / C) が、0.01 以上 0.7 以下である請求項 1 に記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 3】

(C) 成分が、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選択される 1 種又は 2 種以上の金属酸化物粉体を疎水化処理したものである請求項 1 又は 2 に記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 4】

前記微粒子金属酸化物粉末への疎水化処理が、シリコーン又はシリコーン樹脂を用いた表面処理及びメチルヒドロジェンポリシロキサンを用いた表面処理から選ばれる 1 種以上の表面処理である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

【請求項 5】

(B) 成分が、液状の有機紫外線吸収剤及び化粧料用油剤を含むものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

## 【請求項 6】

液状の有機紫外線吸収剤が、パラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸 2 - エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、トリメトキシケイ皮酸メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルイソペンチル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸ホモメンチル、オクトクリレン及びジメチルジエチルベンザルマロネートから選ばれる 1 種以上である請求項 5 記載の水中油型乳化組成物。

## 【請求項 7】

さらに (D) 水溶性高分子を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

10

## 【請求項 8】

(D) 成分が、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択される 1 種又は 2 種以上である請求項 7 記載の水中油型乳化組成物。

## 【請求項 9】

(A) 成分と (B) 成分の含有質量比 (A / B) が、0.02 以上 1 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

20

## 【請求項 10】

前記水中油型乳化組成物の平均乳化粒子径が 1 ~ 30  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 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。

## 【請求項 12】

下記 (A) 成分 ~ (C) 成分、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 の温度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。

30

(A) ポリオキシエチレン (2) ベヘニルエーテル 0.01 ~ 1.5 質量%、

(B) 液状油 0.5 ~ 3.0 質量%、

(C) 疎水化処理微粒子金属酸化物粉末 0.1 ~ 3.0 質量%

## 【請求項 13】

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 12 記載の水中油型乳化組成物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、紫外線散乱剤を安定に配合した水中油型乳化組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、日常生活における日焼け止め対策の重要性が指摘されてきており、紫外線に対する防御効果を有する化粧料においても、さっぱりとした使用感で連用使用しやすい、水中油型乳化型の日焼け止め化粧料が開発されてきている。

## 【0003】

紫外線防御効果を高めるため、これらの水中油型乳化化粧料には、紫外線吸収剤や、酸化亜鉛や酸化チタン等の金属酸化物粉末が用いられている。特に金属酸化物粉末を多く配合すると、経時で粉末の凝集、沈降等が生じるばかりでなく、粘度低下、乳化分離、析出などの経時安定性が低下するという問題があった。

50

## 【 0 0 0 4 】

かかる問題を解決するため、アクリロイルジメチルタウリン塩とアクリル酸ヒドロキシエチルの共重合体と、酸化チタン等の粉体を用いることで、粉体の分散性、経時安定性が良く、使用感の優れた水中油型乳化化粧料が提案されている（特許文献 1 参照）。また、酸化亜鉛と、アクリルアミドと 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸の架橋コポリマー及び / 又はアクリル酸・アクリロイルジメチルタウリンナトリウム共重合体と、HLB 10 以上の界面活性剤と、シリコン油と水を用いることで、経時安定性が良好で、使用感、透明性、耐水性に優れた水中油型乳化化粧料が提案されている（特許文献 2 参照）。

## 【 先行技術文献 】

10

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 8 7 9 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 2 7 2 3 8 9 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 1 / 1 3 6 1 2 1 号

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 1 / 1 5 5 4 0 4 号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 記載の水中油型乳化化粧料では、水中油型乳化化粧料中に分散剤として特定のシリコンを併用しなければ、粉体の分散性が悪く、逆にシリコンによる肌のつっぱり感が生じ、使用感が悪くなるという問題があった。また、特許文献 2 記載の水中油型乳化化粧料では、塗布時の伸び、つきが悪く、使用性において満足できるものではなかった。

20

## 【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、金属酸化物粉末の安定配合性に優れ、さらに均一塗布性に優れ、皮膚へのおさまりが良く、のび、つきが良く、べたつき感、きしみ感が抑えられ使用性が良好で、経時安定性に優れ、保湿効果の高い水中油型乳化組成物を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

30

本発明者は、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、油相中での上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）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、構造体を形成していることを見出した。さらに、疎水化処理微粒子金属酸化物粉末を含有する水中油型乳化組成物では、油相中に疎水化処理金属酸化物粉末を包含するため、乳化粒径が大きく、不均一になりやすく、経時安定性を保ちにくいという課題があったが、この油相中にポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）を含有させることにより、乳化粒子が微細化され、凝集、沈降が抑えられ、安定性が顕著に向上し、さらに均一塗布性に優れ、皮膚へのおさまりが良く、のび、つきが良く、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。

40

## 【 0 0 0 9 】

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

50

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) 25 で液状の油剤

(C) 疎水化処理微粒子金属酸化物粉末

また、本発明は、上記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、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】

【0010】

本発明の水中油型乳化組成物は、乳化粒子が微細で均一であり、経時安定性に優れ、均一塗布性に優れ、皮膚へのおさまりが良く、のび、つきが良好でベタツキ感やきしみ感が抑えられ、かつ保湿効果（皮膚からの水分蒸散を抑えることによる保湿効果）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。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1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。

【図2】実施例1の乳化粒子の顕微鏡写真である。

【図3】比較例1の乳化粒子の顕微鏡写真である。

【図4】比較例2の乳化粒子の顕微鏡写真である。

【図5】比較例3の乳化粒子の顕微鏡写真である。

20

【図6】比較例4の乳化粒子の顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の構成について詳述する。

【0013】

本発明の水中油型乳化組成物（実施例1）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5 $\mu$ m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。

30

〔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 100kV

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

【0014】

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、エチレンオキシドの平均付加モル数が1.5以上4以下である。

【0015】

40

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20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。

【0016】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）のエチレンオキシ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

50

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を形成しにくくなる。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、エチレンオキシ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ことが本発明においては重要である。

#### 【0017】

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。

#### 【0018】

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、0.05 質量% 以上がより好ましく、0.1 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 0.05 ~ 10 質量% であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 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、油相へ容易に配合可能であり好ましい。

#### 【0019】

本発明に用いる (B) 25 で液状の油剤としては、1 気圧下、25 にて流動性を有する状態の油剤であり、ペースト状の油剤を含むものである。これには、液状の有機紫外線吸収剤、及び通常の化粧料に用いられる油剤 (化粧料用油剤) が含まれる。本発明においては、紫外線防御効果を高めるため、液状の有機紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

#### 【0020】

液状の有機紫外線吸収剤としては、パラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸 2 - エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、トリメトキシケイ皮酸メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルイソペンチル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸ホモメンチル、オクトクリレン、ジメチルジエチルベンザルマロネート等が挙げられる。

これらのうち、パラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸 2 - エチルヘキシル、サリチル酸ホモメンチル、オクトクリレン、ジメチルジエチルベンザルマロネートが好ましく、乳化状態及び経時安定性を改善できる点から、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、オクトクリレン、ジメチルジエチルベンザルマロネートであり、さらに好ましくはパラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシルである。

#### 【0021】

液状油中に含まれる前記有機紫外線吸収剤以外の化粧料用油剤としては、1 気圧下、25 の環境下において液状であれば特に限定されない。具体的には、- オレフィンオリゴマー、流動イソパラフィン、流動パラフィン、イソヘキサデカン、水添ポリイソブテン、スクワラン等の炭化水素油；トリオクタン酸グリセリル、アボカド油、オリーブ油、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、ダイズ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ヒマシ油、綿

10

20

30

40

50

実油、ミンク油等のトリグリセリド；オレイン酸、イソステアリン酸等の脂肪酸；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ブチル、パルミチン酸イソプロピル、オレイン酸エチル、リノール酸エチル、リノール酸イソプロピル、カプリル酸セチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸デシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オレイル、ラウリン酸イソステアリル、ミリスチン酸イソトリデシル、ミリスチン酸イソセチル、ミリスチン酸イソステアリル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸イソセチル、パルミチン酸イソステアリル、ジオレイン酸プロピレングリコール、オレイン酸イソデシル、イソステアリン酸イソプロピル、2 - エチルヘキサン酸セチル、2 - エチルヘキサン酸ステアリル、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリ 2 - エチルヘキサン酸グリセリル、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリル、イソノナン酸イソノニル、セバシン酸ジイソプロピル、イソステアリン酸プロピレングリコール等のエステル油；2 - オクチルドデカノール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール等の分岐又は不飽和の高級アルコール；ジメチルポリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコーン油を挙げることができる。

10

これらのうち、好ましくはミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソセチル、2 - エチルヘキサン酸セチル、トリ 2 - エチルヘキサン酸グリセリル、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリル、イソノナン酸イソノニル、セバシン酸ジイソプロピル、イソステアリン酸プロピレングリコール、イソヘキサデカン、スクワラン、水添ポリイソブテン、ジメチルポリシロキサンであり、（C）成分のきしみを改善できる点から、より好ましくはセバシン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ジメチルポリシロキサンであり、さらに好ましくはジメチルポリシロキサンである。

20

#### 【0022】

本発明の水中油型乳化組成物中の（B）成分の含有量は、化粧品全量に対し、べたつき感やきしみ抑え、かつ、紫外線防御効果を保持する点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3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、さらに20質量%以下が好ましい。具体的には、0.5～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、3～20質量%がさらに好ましい。また、液状油含有量を低減しつつ、紫外線防御効果を高めるため、液状の有機紫外線吸収剤の液状油中の質量含有比は、0.5以上であることが好ましく、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上である。

30

#### 【0023】

前記（A）成分と（B）成分の含有質量比（A/B）は、べたつき感・きしみ感、経時安定性の点から、0.02以上が好ましく、0.03以上がより好ましく、また1以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.2以下がさらに好ましい。A/Bの具体的な範囲は、0.02～1であることが好ましく、0.03～0.5であることがより好ましく、0.03～0.2であることがさらに好ましい。

#### 【0024】

本発明で用いられる（C）疎水化処理微粒子金属酸化物粉末に用いる金属酸化物粉末としては、医薬品、化粧品、食品分野で利用されているものであれば特に制限されないが、市場での入手のし易さから、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄及び酸化クロムから選択される1種以上を好ましく挙げることができる。日焼け止め用途に用いる場合には、紫外線散乱効果の高い、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選択される1種又は2種以上の金属酸化物粉末を用いることが好ましい。また、これらの金属酸化物粉末は+2価以上の微量元素を含有させることができ、鉄、ジルコニウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、イットリウム等の金属を、単独又は2種以上を適宜組み合わせ、前記微粒子金属酸化物粉末に含有させることができる。

40

#### 【0025】

微粒子酸化亜鉛粉末としては、例えばFINEX-25、FINEX-50、FINEX-75（堺化学社製）、MZ500シリーズ、MZ700シリーズ（テイカ社製）、Z

50

n O - 3 5 0 (住友大阪セメント社製)などが市販されている。微粒子酸化チタン粉末としては、T T O - 5 5 シリーズ、T T O - 5 1 シリーズ(石原産業社製)、J R シリーズ、J A シリーズ(テイカ社製)などが市販されている。また、微粒子酸化セリウムとしては、ニッキ社又はセイミケミカル社から販売される高純度セリウムが含まれる。このうち、微粒子酸化亜鉛粉末又は微粒子酸化チタン粉末を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明に用いる微粒子金属酸化物粉末は、平均粒子径  $0.01 \mu\text{m}$  以上が好ましく、 $0.012 \mu\text{m}$  以上がより好ましく、 $0.015 \mu\text{m}$  以上がさらに好ましく、また  $1 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $0.8 \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。具体的な平均粒子径としては、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲が好ましく、より好適には  $0.012 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、さらに好適には  $0.015 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である。平均粒子径が、この範囲にあると、凝集性が抑制でき、安定であり、製剤の透明性が確保され好ましい。なお、平均粒子径の測定は、レーザー回折/散乱法により測定される。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明で用いる微粒子金属酸化物粉末の形状としては、球状、棒状、紡錘状、針状、不定形状等が挙げられるが、平均粒子径が前記範囲にあれば任意の形状のものを使用することができる。

#### 【 0 0 2 8 】

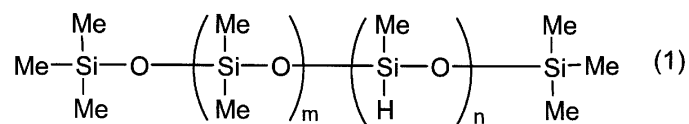
前記微粒子金属酸化物粉末への疎水化处理としては、特に限定されず、種々の表面処理、例えば、フッ素化合物処理、シリコーン処理、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N - アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理、シラン化合物又はシラザン化合物等によって事前に表面処理を行うことができる。

#### 【 0 0 2 9 】

例えば、シリコーン又はシリコーン樹脂を用いた表面処理、メチルヒドロジェンポリシロキサン又は下記式(1)のメチルヒドロジェンポリシロキサン・ジメチルポリシロキサン共重合体の表面処理剤を用いた処理、シラン化合物又はシラザン化合物の表面処理剤を用いた処理が好ましく挙げられる。特に好ましくはシリコーン又はシリコーン樹脂を用いた表面処理、メチルヒドロジェンポリシロキサンを用いた表面処理である。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 【化1】



(m、nは整数、 $1 \leq m+n \leq 60$ )

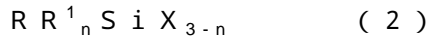
#### 【 0 0 3 1 】

前記シリコーン又はシリコーン樹脂を用いた表面処理としては、特許第3187440号公報に記載されるように、酸化亜鉛粉末等の金属酸化物をオルガノポリシロキサン類及びシリコーン樹脂よりなるシリコーン化合物(但し、シラン化合物を除く)の少なくとも1種以上で非気相状態で被覆した後、酸素含有雰囲気中で  $600 \sim 950$  の温度で焼成することにより、酸化珪素で金属酸化物表面を被覆する方法が挙げられる。

#### 【 0 0 3 2 】

前記シラン化合物又はシラザン化合物としては、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基若しくはフルオロアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物が好ましく、具体的には下記一般式(2)で示されるシラン化合物又は一般式(3)で示されるシラザン化合物であり、これらを1種又は2種以上用いることができる。

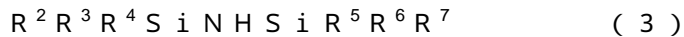
#### 【 0 0 3 3 】



【0034】

(nは0又は1の整数であり、Rは炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基(直鎖であっても分岐鎖であっても構わない)を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子又はアルコキシ基を示す。)

【0035】



【0036】

(R<sup>2</sup>～R<sup>7</sup>は炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基(直鎖であっても分岐鎖であっても構わない)を示し、それぞれ独立又は同一であっても良い。)

10

【0037】

具体的なシラン化合物としては、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのうち特に好ましくはオクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランである。シラザン化合物の好ましい例としては、ヘキサメチルジシラザンである。当該シラン化合物又はシラザン化合物は処理が均一にできやすく、かつ供給が容易でコスト的に安価である特徴があり、さらにこれらの化合物で表面処理した(C)微粒子金属酸化物粉末を製品に配合した際に化粧料は分散性等の特性が優れているので好ましい。

20

【0038】

前記シラン化合物又はシラザン化合物での処理方法としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、低級アルコール等の有機溶媒中でシラン化合物又はシラザン化合物と酸化亜鉛粉末等の金属酸化物とを混合し、場合により微粉碎した後、有機溶媒を加熱や減圧により除去し、好ましくは80～250℃で加熱処理する方法等で、シラン化合物又はシラザン化合物を酸化亜鉛等の金属酸化物の表面で反応性基にて化学反応させる方法が挙げられる。

【0039】

また、特開2007-326902号公報に記載されるように、化粧料顔料を特定のポリシロキサン化合物で被覆処理した後に、アルキルアルコキシシランを水中にて表面処理する方法も挙げられる。

30

【0040】

微粒子金属酸化物粉末への表面処理剤の被覆量は、用いられるこれら粉末の総量に対して、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、また15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。具体的な被覆量は、3～15質量%であるのが好ましく、より好ましくは5～10質量%である。当該範囲内であれば、これら粉末表面に表面処理剤が均一に被覆され、酸化亜鉛等粉末表面で表面処理剤が凝集や、析出することがない。

【0041】

(C)疎水化処理微粒子金属酸化物の含有量は、組成物全量に対して0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、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、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは1～25質量%であり、さらに好ましくは1～20質量%である。当該範囲内であれば、粉末の分散性が良好で、製剤の粘度上昇が大きくなるという問題も生じない。

40

【0042】

(C)疎水化処理微粒子金属酸化物として、疎水化処理微粒子酸化亜鉛粉末を、(C)成分中に60質量%以上含有することが、UVA防御能の向上、高温安定性の改善に繋がるため好ましい。

【0043】

本発明の水中油型乳化組成物においては、乳化粒子を微細化する点、均一塗布性、のび

50



・つきの良さ、保湿感の点から、(A)成分と(C)成分の含有質量比(A/C)は0.01以上が好ましく、0.04以上がより好ましく、0.05以上がさらに好ましく、0.1以上がさらに好ましく、また0.7以下が好ましく、0.6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A/Cの範囲としては、0.01~0.7が好ましく、0.04~0.6がより好ましく、0.05~0.6がさらに好ましく、0.05~0.5がさらに好ましく、0.1~0.5がさらに好ましく、0.1~0.4がさらに好ましい。

#### 【0044】

本発明の水中油型乳化組成物においては、均一塗布性、UV防御効果、のび・つきの良さ、きしみ感の点から、(B)成分と(C)成分の含有質量比(B/C)は0.62以上が好ましく、0.65以上がより好ましい。また、UV防御効果を高める点から10以下が好ましい。具体的なB/Cの範囲としては、0.62以上が好ましく、0.65以上がより好ましく、0.62~10がさらに好ましく、0.65~10がさらに好ましい。

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

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-10)、(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。

#### 【0047】

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て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、(アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー、(アクリルアミド/アクリル酸アンモニウム)コポリマー、ポリアクリレート-13、及びヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩からなる群から選択される1種又は2種以上が好ましく挙げられる。さらに、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

10

20

30

40

50

又はそのアルカリ金属塩から選ばれる１種又は２種以上が好ましい。

【００４８】

これらの成分は市販されており、SEPPIC社から販売されているSEPIGEL 305（ポリアクリルアミド、水添ポリイソブテン（または（C13，14）イソパラフィン）、ラウレス-7、水）、SEPINOV EMT 10（（アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー）、SIMULGEL NS（（アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、スクワラン、ポリソルベート60、水）、SIMULGEL FL（（アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、イソヘキサデカン、ポリソルベート60、水）、SEPIPLUS S（（アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、ポリイソブテン、PEG-7トリメチロールプロパンヤシ油アルキルエーテル、水）、SIMULGEL EG（（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、イソヘキサデカン、ポリソルベート80、水）、SEPIPLUS 265（（アクリルアミド/アクリル酸アンモニウム）コポリマー、ポリイソブテン、ポリソルベート20、水）、SEPIPLUS 400（ポリアクリレート-13、ポリイソブテン、ポリソルベート20、水）、CPケルコ社から販売されているケルトロール（キサンタンガム）が挙げられる（括弧内は、含有成分）。

10

【００４９】

（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%以下がさらに好ましい。具体的な範囲としては、0.01～5質量%が好ましく、より好ましくは0.05～3質量%である。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。

20

【００５０】

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。

【００５１】

（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。

30

【００５２】

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。

40

【００５３】

（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

50

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。

【0054】

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。

10

【0055】

本発明の水中油型乳化組成物には、上記成分以外に、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、低級アルコール、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。

【0056】

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、日焼け止め用途が好ましく、特にサンスクリーン、サンタン、化粧下地化粧料、紫外線防

20

【0057】

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、多層状などに適応が可能であり、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。

【0058】

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、疎水化処理微粒子金属酸化物粉体の水相への入り込みを抑制し、微細な乳化粒子を形成し、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)成分が安定に分散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、乳化粒子が微細化され、凝集、沈降が抑えられ、安定性が顕著に向上し、さらに均一塗布性に優れ皮膚へのおさまりが良く、のび、つきが良く、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。

30

【0059】

本発明の水中油型乳化組成物の平均乳化粒子径は、経時安定性、均一塗布の点から、1μm以上が好ましく、また30μm以下が好ましく、25μm以下がより好ましく、20μm以下がさらに好ましい。具体的には、1～30μmが好ましく、1～25μmがより好ましく、1～20μmがさらに好ましい。なお、乳化粒子の平均粒子径を、顕微鏡写真中の任意の視野の任意の粒子20個についての粒径を繰り返し測定し、個数基準平均値より求めることができる。

40

【0060】

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。

【0061】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の実施態様を開示する。

【0062】

<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）液状油

（C）疎水化処理微粒子金属酸化物粉末

【0063】

<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0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1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0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5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、好ましくは液状の有機紫外線吸収剤及び化粧料用油剤を含むものである<1>～<6>のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<8> 液状の有機紫外線吸収剤が、好ましくはパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸2-エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、トリメトキシケイ皮酸メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルイソペンチル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸2-エチルヘキシル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸ホモメンチル、オクトクリレン及びジメチルジエチルベンザルマロネートから選ばれる1種以上である<7>記載の水中油型乳化組成物。

<9> 化粧料用油剤が、好ましくは炭化水素油、トリグリセリド、脂肪酸、エステル油、高級アルコール及びシリコーン油から選ばれる1種以上である<7>又は<8>記載の水中油型乳化組成物。

<10> （B）成分の組成物全量に対する含有量が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、好ましくは30質量%以

10

20

30

40

50

下、より好ましくは 2.5 質量%以下、さらに好ましくは 2.0 質量%以下である <1> ~ <9> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<11> (B) 成分の組成物全量に対する含有量が、好ましくは 0.5 ~ 3.0 質量%、より好ましくは 1 ~ 2.5 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 2.0 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> (B) 成分中の液状の有機紫外線吸収剤の質量含有比が、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 0.6 以上、さらに好ましくは 0.7 以上である <7> ~ <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 0.02 以上、より好ましくは 0.03 以上であり、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0.5 以下、さらに好ましくは 0.2 以下である <1> ~ <12> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

10

<14> (A) 成分と (B) 成分の含有質量比 (A/B) が、好ましくは 0.02 ~ 1、より好ましくは 0.03 ~ 0.5、さらに好ましくは 0.03 ~ 0.2 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) 成分が、好ましくは酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムから選択される 1 種又は 2 種以上の金属酸化物粉末を疎水化处理したものである <1> ~ <14> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<16> (C) 成分の平均粒子径が、好ましくは 0.01  $\mu\text{m}$  以上、より好ましくは 0.012  $\mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは 0.015  $\mu\text{m}$  以上であり、また好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 0.2  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  以下である <1> ~ <15> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

20

<17> (C) 成分の平均粒子径が、好ましくは 0.01 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.012 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 0.015 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  である <1> ~ <16> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<18> 前記微粒子金属酸化物粉末への疎水化处理が、好ましくはフッ素化合物処理、シリコーン処理、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理、シラン化合物又はシラザン化合物による表面処理であり；より好ましくはシリコーン又はシリコーン樹脂を用いた表面処理及びメチルヒドロジェンポリシロキサンを用いた表面処理から選ばれる 1 種以上の表面処理である <1> ~ <17> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

30

<19> (C) 成分の疎水化处理の量が、粉末の総量に対し好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上であり、好ましくは 1.5 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下である <1> ~ <18> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<20> (C) 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 1 質量%以上であり、好ましくは 3.0 質量%以下、より好ましくは 2.5 質量%以下、さらに好ましくは 2.0 質量%以下である <1> ~ <19> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<21> (C) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは 0.1 ~ 3.0 質量%であり、より好ましくは 1 ~ 2.5 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 2.0 質量%である <1> ~ <20> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

40

<22> (C) 成分中に疎水化处理微粒子酸化亜鉛粉末を、好ましくは 6.0 質量%以上含有する <1> ~ <21> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<23> (A) 成分と (C) 成分の含有質量比 (A/C) が、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.04 以上、さらに好ましくは 0.1 以上であり、好ましくは 0.7 以下、より好ましくは 0.6 以下、さらに好ましくは 0.4 以下である <1> ~ <22> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<24> (A) 成分と (C) 成分の含有質量比 (A/C) が、好ましくは 0.01 ~ 0.7、より好ましくは 0.04 ~ 0.6、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.4 である <1> ~ <

50

23> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<25> さらに (D) 水溶性高分子を含有する <1> ~ <24> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<26> (D) 成分が、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、(アクリル酸ヒドロキシエチル / アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、(アクリルアミド / アクリル酸アンモニウム) コポリマー、ポリアクリレート - 13、及びヒアルロン酸又はそのアルカリ金属塩から選択される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<25> 記載の水中油型乳化組成物。

10

<27> (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、また、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<25> 又は<26> 記載の水中油型乳化組成物。

<28> (D) 成分の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.05~3質量%である<25> ~ <27> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<29> 水の含有量が、組成物全量に対して、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、また好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下である<1> ~ <28> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

20

<30> 好ましくは日焼け止め用途に用いる<1> ~ <29> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<31> 水中油型乳化組成物の平均乳化粒子径が、好ましくは1μm以上、また好ましくは30μm以下、より好ましくは25μm以下、さらに好ましくは20μm以下である<1> ~ <30> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<32> 水中油型乳化組成物の平均粒子径が、好ましくは1~30μm、より好ましくは1~25μm、さらに好ましくは1~20μmである<1> ~ <31> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

30

<33> (A) ~ (C) 成分を含有する油相成分を好ましくは45 超、より好ましくは50~80 の温度で加温溶解し、当該油相成分と好ましくは15~40 、より好ましくは20~30 の水相成分とを乳化することにより得られる<1> ~ <32> のいずれかに記載の水中油型乳化組成物。

<34> 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<33> 記載の水中油型乳化組成物。

<35> <1> ~ <34> 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。

<36> 下記(A)成分~(C)成分、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 の温度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。

40

(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) 液状油

(C) 疎水化処理微粒子金属酸化物粉末

<37> 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<36> 記載の水中油型乳化組成物の製造法。

【実施例】

【0064】

50

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。

#### 【0065】

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。

#### 【0066】

##### (1) 乳化状態評価

表1に示す試料を製造直後に顕微鏡による観察を行い、下記の基準により評価を行った。また、顕微鏡観察時に、略球形のきれいな乳化粒子が形成されていた場合、その乳化粒子の平均粒子径を、顕微鏡写真中の任意の視野の任意の粒子20個についての粒径を繰り返し測定し、個数基準平均値より求めた。

10

〔顕微鏡観察による乳化状態判定基準〕

3：内相（油相）に粉体が入り込み、略球形のきれいな乳化粒子が形成されている

2：内相に粉体が入り込んでいるが、乳化粒子形状・大きさが不均一となっている

1：粉体が外相（水相）に漏れ出している

#### 【0067】

##### (2) 閉塞性試験

表1、2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。

20

#### 【0068】

##### (3) 均一塗布評価

PMMA板上に、表1、2に示す試料を2mg/cm<sup>2</sup>として均一に塗布し、乾燥させた。試料乾燥後、SPFアナライザー（SPF 290S plus、Optometricus USA, Inc製）にて、PMMA板上の試料の所定8箇所の吸収スペクトル（波長370nm）の透過率（%）を測定した。8箇所の透過率の最大値と最小値の差（最大値-最小値）を計算し、より値が小さい程、均一塗布性が高いとして評価した。

30

#### 【0069】

##### (4) UV防御能試験

各試料及び参考例1の試料を2mg/cm<sup>2</sup>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。参考例と比べ、各試料のUV防御能向上率を次式により求め、下記評価基準に基づき評価を行った。

#### 【0070】

UV防御能向上率（%）＝（試料の平均SPF値）／（参考例1の平均SPF値）×100

40

#### 【0071】

〔UV防御能向上率の評価基準〕

4：110%超

3：90%以上110%未満

2：70%以上90%未満

1：70%未満

#### 【0072】

##### (5) 官能評価

50

専門パネラー 10 名により、表 2 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）

【0073】

（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

10

（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
- 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

20

（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

30

【0074】

以下、本発明で用いた疎水化処理微粒子金属酸化物粉末について説明する。

【0075】

（製造例 1：オクチルトリエトキシシラン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末の製造）

薄片状酸化亜鉛粉末（平均粒子径 0.3  $\mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ 0.032  $\mu\text{m}$ 、板状比 9、鉄元素含有量 0.01 mol %）93 質量部とオクチルトリエトキシシラン 7 質量部と、トルエンからなるスラリーを作成し、ビーズミル（シンマルエンタープライゼス社製ダイノミル）を用いて粉碎・解砕を行った。次いで、トルエンを減圧下に加熱留去した後、送風気流型乾燥機を用いて 150℃にて 4 時間加熱処理し、オクチルトリエトキシシラン処理薄片状酸化亜鉛粉末を得た。

40

【0076】

（製造例 2：メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理微粒子酸化亜鉛粉末の製造）

微粒子酸化亜鉛粉末（略球状、平均粒子径 20 nm）95 質量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン（KF-99P、信越化学工業社製）5 質量部とイソプロピルアルコールからなるスラリーを作成し、よく攪拌・粉碎した後、溶媒を減圧下に加熱留去し、空气中 150℃で 4 時間加熱処理を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理酸化亜鉛粉末を得た。

【0077】

（製造例 3：オクチルトリエトキシシラン表面処理酸化チタン粉末の製造）

微粒子酸化チタン粉末（略球状、平均粒子径 0.017  $\mu\text{m}$ ）93 質量部とオクチルトリエトキシシラン 7 質量部と、トルエンからなるスラリーを作成し、ビーズミル（シンマ

50



ルエンタープライゼス社製ダイノミル)を用いて粉碎・解砕を行った。次いで、トルエンを減圧下に加熱留去した後、送風気流型乾燥機を用いて150℃にて4時間加熱処理し、オクチルトリエトキシシラン処理酸化チタン粉末を得た。

【0078】

(製造例4：メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理微粒子酸化チタン粉末の製造)

微粒子酸化チタン粉末(略球状、平均粒子径0.017μm)95質量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン(KF-99P、信越化学工業社製)5質量部とイソプロピルアルコールからなるスラリーを作成し、よく攪拌・粉碎した後、溶媒を減圧下に加熱留去し、空气中160℃で4時間加熱処理を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理酸化チタン粉末を得た。

10

【0079】

(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1～4

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、前記の試験を実施した。試験結果を表1に合わせて示す。

【0080】

【表 1】

成分		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
1	A	1				
2	ポリオキシエチレン(2)ベヘニルエーテル					
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	ジメチコン(動粘度(25℃) 6mm <sup>2</sup> /s)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
7	パラメトキシケイヒ酸2-エチルヘキシル ※1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
8	オクテリレン ※2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
9	オクタトリエトキシシラン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末(製造例1)	4	4	4	4	4
10	メチルハイドロジェンポリシロキサン表面処理酸化亜鉛粉末(製造例2)	6	6	6	6	6
11	グリセリン	2	2	2	2	2
12	エタノール	5	5	5	5	5
13	(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 ※3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
14	キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
15	エデト酸2ナトリウム	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	純水	残量	残量	残量	残量	残量
評価	乳化状態評価	A	A	A	B	B
	閉塞性評価	(7.4μm)	(47.5μm)	(22.9μm)		
	均一性塗布評価	4.3	5.2	5.3	5.4	5.5
		3.2	11.5	9.3	9.4	10.1

※1 ユビナール MC-80(BASF社製)

※2 パルソール340(DSM ニュートリション ジャパン社製)

※3 SIMULGEL EG(SEPPIC社製)

## 【0081】

(製造方法)

- a : 成分(1) ~ (9) を70 で加熱溶解し、均一に混合する。
- b : 成分(10) ~ (15) 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。

## 【0082】

10

20

30

40

50

実施例 1 のポリオキシエチレン ( 2 ) ベヘニルエーテルを用いた試料では、内相 ( 油相 ) に粉体が入り込み、均一で微細な乳化粒子 ( 平均乳化粒子径 :  $7.4 \mu\text{m}$  ) が得られ ( 図 2 ) 、均一塗布性にも優れていた。また、塗布後の水分の閉塞効果も優れた効果が見られた。一方、比較例 1 のポリオキシエチレン ( 2 ) ベヘニルエーテルを用いていない試料では、内相 ( 油相 ) に粉体が入り込み、比較的均一な乳化粒子が形成されているが、乳化粒子が実施例 1 の試料よりも大きく ( 平均乳化粒子径 :  $47.5 \mu\text{m}$  ) ( 図 3 ) 、均一塗布性に劣るものであった。

また、比較例 2 ~ 4 のポリオキシエチレン ( 2 ) ベヘニルエーテルをそれぞれポリオキシエチレン ( 5 ) ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン ( 2 ) ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン ( 2 ) セチルエーテルに置換した試料では、乳化粒径が実施例 1 の試料よりも大きい、又は乳化粒子の乳化粒子形状・大きさが不均一であって、均一塗布性に劣るものであった ( 図 4 ~ 図 6 ) 。また、塗布後の水分の閉塞効果は、比較例 1 とほぼ同等効果しか得られておらず、ポリオキシエチレン ( 5 ) ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン ( 2 ) ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン ( 2 ) セチルエーテルの添加による水分閉塞効果は得られなかった。

【 0 0 8 3 】

〔 配合量比の検討 〕

実施例 2 ~ 1 6 、参考例 1

【 0 0 8 4 】

【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	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	参考例1
1	A	ポリオキエチレン(2)ベヘニルエーテル	1	1	1	1	5	1	1	1	1	0.1	0.5	8	0.5	8	1
2	B	ジメチコン(動粘度(25℃) 6mm <sup>2</sup> /s)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.5	15	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4
3	B	パラメキシチヒ酸2-エチルヘキシル ※1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	1.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
4	B	オクテリレン ※2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
5	C	オクチルトリエトキシシラン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末(製造例1)	12	9	24	2	16	4	4	4	12	12	12	4	0.2	6	4
6	C	メチルハイドロキシシラン表面処理酸化亜鉛粉末(製造例2)	8	6	3.6	3	2.4	6	6	6	8	8	8	6	1	5	6
7	C	オクチルトリエトキシシラン表面処理酸化チタン粉末(製造例3)															
8	C	メチルハイドロキシシラン表面処理酸化チタン粉末(製造例4)															
9		グリセリン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
10		1,3-ブチレンジグリコール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11		エタノール	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
12	D	(アクリル酸Na/アクリロイルメチルタウリンNa)コポリマー ※3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
13	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	0.1	0.1	0.1	0.1
14		エチレングリコール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
15		純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価		A/B	0.076	0.076	0.076	0.076	0.379	0.161	0.044	0.076	0.076	0.008	0.038	0.606	0.038	1.039	
		A/C	0.050	0.067	0.167	0.200	0.500	0.100	0.100	0.050	0.050	0.005	0.025	0.800	0.500	0.727	
		B/C	0.660	0.880	2.200	2.640	3.300	1.320	2.270	0.660	0.660	0.660	0.660	1.320	13.200	0.700	
		均一性塗布評価	3	3.5	3.2	3.3	3.5	5.8	3.6	3.1	3.0	5.3	4.2	4.8	3.2	5.1	
		UV防御効果	4	3	4	4	1	3	1	4	4	4	4	3	1	2	
		のびつき	4.1	4.3	4.6	4.8	4.8	4.1	3.8	4.5	4.1	4.1	4.2	4	4.4	3.8	
		保通感	4.2	4.1	4.3	4.2	4.3	4.6	4.2	4.2	4.3	4.1	4.2	4.6	4.3	4.5	
		べたつき感	4.6	4.6	4.4	4.5	4.4	4	4.5	4.1	4.4	4.2	4.3	4	4.3	4.2	
		きしみ感	4	4.1	4.3	4.8	4.8	4.1	4	4.5	4	3.8	4	4	4.8	3.8	

## (製造方法)

- a：成分(1)～(8)を70 で加熱溶解し、均一に混合する。  
 b：成分(7)～(15)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。

## 【0086】

実施例2～16の試料においては、のび・つき、保湿感、べたつき感のなさ、きしみ感のなさのいずれの評価においても、優れた評価が得られた。表2中、UV防御能試験結果において、参考例1に比べて、UV防御能が低い実施例も、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。

10

## 【0087】

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、UV防御能に優れ、かつ保湿効果にも優れたものであることが期待される。

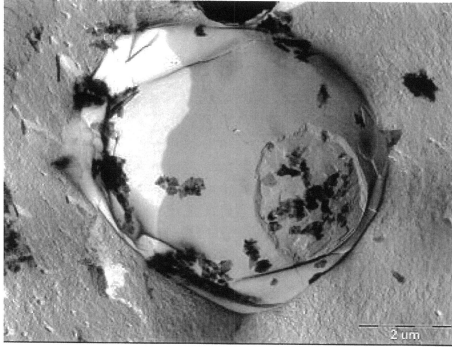
## 【0088】

処方例1 (水中油型サンスクリーン)

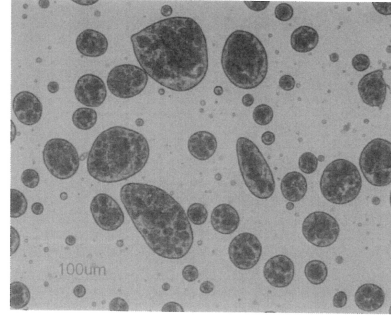
成分

〔(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	20
〔(B)成分〕		
パラメトキシケイヒ酸2-エチルヘキシル	8.0	
ミリスチン酸オクチルドデシル	1.0	
ジメチルポリシロキサン(6mm <sup>2</sup> /s)	4.5	30
〔(C)成分〕		
オクチルトリエトキシシラン表面処理薄片状酸化亜鉛(製造例1)	4.0	
メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理微粒子酸化亜鉛(製造例2)	5.0	
〔(D)成分〕		40
(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	
キサンタンガム	0.1	
ヒアルロン酸	0.1	
〔F成分〕		40
グリセリン	0.5	
1,3-ブチレングリコール	1.5	
〔E成分〕		
エタノール	10	40
〔その他成分〕		
エデト酸2ナトリウム	0.02	
フェノキシエタノール	0.1	
海藻抽出物(丸善製薬社製：海藻エキスM)	0.1	40
加水分解コラーゲン(成和化成社製：プロモイスWU-32R)	0.1	
ローヤルゼリーエキス(一丸ファルコス社製：ローヤルゼリーエキス)	0.1	
ハトムギ種子エキス(丸善製薬社製：ヨクイニン抽出液BG-S)	0.1	
火棘エキス(丸善製薬社製：火棘)	0.1	40
オランダカラシ抽出物(Silab社製：WaterCress-KB)	0.1	
純水	残量	

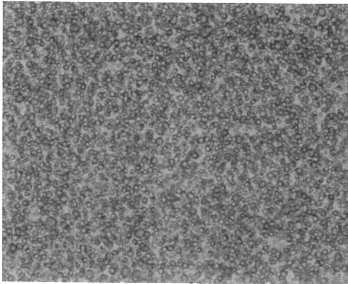
【図 1】



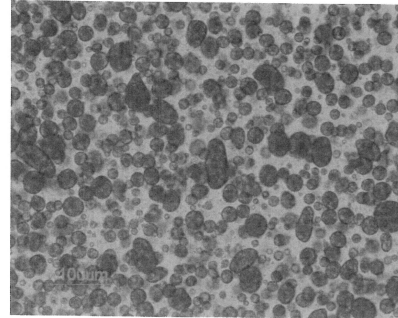
【図 3】



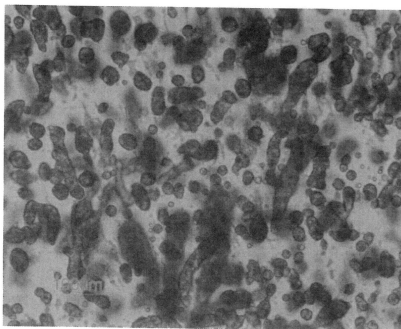
【図 2】



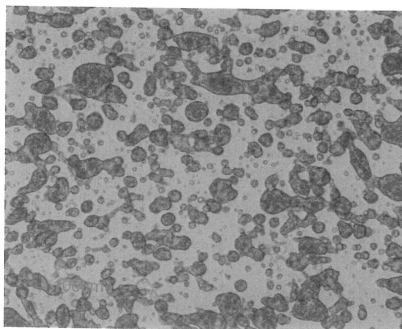
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
A 6 1 K	8/27	(2006.01)	A 6 1 K	8/27
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q	17/04

(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

(72)発明者 山田 健一  
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)

A 6 1 K	8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q	1 / 0 0 - 9 0 / 0 0