

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5240967号  
(P5240967)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

**A 6 1 K** 8/49 (2006. 01)

A 6 1 K 8/49

**A 6 1 Q** 17/04 (2006. 01)

A 6 1 Q 17/04

**A 6 1 K** 8/06 (2006. 01)

A 6 1 K 8/06

**A 6 1 K** 8/29 (2006. 01)

A 6 1 K 8/29

**A 6 1 K** 8/27 (2006. 01)

A 6 1 K 8/27

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-41832 (P2006-41832)  
 (22) 出願日 平成18年2月20日 (2006. 2. 20)  
 (65) 公開番号 特開2007-217380 (P2007-217380A)  
 (43) 公開日 平成19年8月30日 (2007. 8. 30)  
 審査請求日 平成21年2月6日 (2009. 2. 6)

(73) 特許権者 000001959  
 株式会社 資生堂  
 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
 (74) 代理人 100098800  
 弁理士 長谷川 洋子  
 (72) 発明者 高倉 喜仁  
 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  
 (72) 発明者 山口 和弘  
 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

審査官 光本 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油中水型乳化日焼け止め化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 疎水化処理を施した、酸化チタンおよび／または酸化亜鉛を10.1～25質量%、(b) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を1～5質量%、(c) トリエタノールアミンを(b)成分に対して50質量%以上、および(d) トリメチルシロキシケイ酸を0.5～5質量%含有する、油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【請求項 2】

さらに(e) シリコン系界面活性剤を0.5～10質量%含有する、請求項1記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【請求項 3】

実質的に着色顔料を含有しない、請求項1または2記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明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、紫外線防御能に優れ、かつ経時での変色防止・抑制安定性に優れる油中水型乳化日焼け止め化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

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 (Sun Protection Factor) 値を得るために、紫外線吸収剤を配合したり、紫外線散乱剤 (酸化亜鉛、二酸化チタン、等) を配合している (例えば、特許文献1～2参照)。

【0003】

フェニルベンズイミダゾールスルホン酸は汎用の紫外線吸収剤であるが、油中水型日焼け止め化粧料において疎水化処理を施した紫外線散乱剤 (酸化亜鉛、二酸化チタン等) と併用することにより経時で変色が発生するという問題が生じる。

【0004】

【特許文献1】特開平10-120543号公報

【特許文献2】特表2002-521417号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来の問題点を解消し、優れた紫外線遮蔽効果を十分に発揮し、かつ経時での変色防止・抑制安定性に優れる油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

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、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を中和して水相に溶解する際に、トリエタノールアミンで中和し、油相 (外相) に皮膜剤としてトリメチルシロキシケイ酸を配合することによって、優れた紫外線遮蔽効果と経時での変色防止・抑制効果を安定して得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0007】

すなわち本発明は、(a) 疎水化処理を施した、酸化チタンおよび／または酸化亜鉛を1～30質量%、(b) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を0.1～10質量%、(c) トリエタノールアミンを(b) 成分に対して50質量%以上、および(d) トリメチルシロキシケイ酸を0.1～10質量%含有する、油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。

【0008】

30

また本発明は、さらに(e) シリコーン系界面活性剤を0.01～20質量%含有する、上記油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。

【0009】

また本発明は、実質的に着色顔料を含有しない、上記油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、紫外線吸収剤が有する優れた紫外線防御効果を十分に発揮し、かつ経時での変色防止・抑制安定性にも優れる油中水型乳化日焼け止め化粧料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0011】

以下、本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料について詳述する。

【0012】

本発明に用いられる(a) 成分としての疎水化処理を施した、二酸化チタンおよび／または酸化亜鉛は、紫外線散乱剤であり、疎水化処理を施すことにより効率よく油相 (外相) 中に分散される。

【0013】

紫外線散乱効果の点から、二酸化チタン、酸化亜鉛は、微粒子状に調製されたものが好ましい。微粒子二酸化チタンとしては、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。また微粒子酸化亜鉛としては平均

50

一次粒子径が40 nm以下、より好ましくは30 nm以下のものを挙げることができる。ただしこれらに限定されるものでない。

【0014】

疎水化処理の方法は、特に制限されるものでなく、公知の方法にて処理することができる。例えばメチルヒドロジェンポリシロキサン、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コポリマー、ジメチルポリシロキサン等のシリコン類を用いた処理；オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等のシラン化合物を用いた処理；パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸を用いた処理；前記脂肪酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等を用いた金属セッケン処理；パーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン塩、パーフルオロアルキルトリメトキシシラン等を用いたフッ素処理等が挙げられる。

10

【0015】

疎水化処理を施した二酸化チタンとしては、例えば「TTO-S-4」、「TTO-V-4」（いずれも石原産業（株）製）、「MT-100TV」、「MT-014V」（いずれもテイカ（株）製）等が市販品として挙げられ、また、疎水化処理を施した酸化亜鉛としては、例えば「FZO-50」（石原産業（株）製）、「WSX-MZ-700」（テイカ（株）製）、「Z-Cote HP-1」（バسف（BASF）社製）等が市販品として挙げられ、これらを好適に用いることができる。

【0016】

（a）成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.2～30質量%であり、好ましくは1～25質量%、より好ましくは10.1～25重量%である。配合量が0.2質量%未満では、十分な紫外線防御効果が得られず、一方、30質量%超では、経時での変色ときしみに代表される使用性の悪化が懸念される。なお（a）成分の配合量が10.1質量%以上では非常に高い紫外線防御効果が得られるが、（b）成分（後述）との併用による変性も著しいものとなる。本発明では後述するように、（b）成分をトリエタノールアミン塩として配合（＝（c）成分配合）することにより、さらには皮膜剤として特に（d）成分を用いることにより、（a）成分をこのように高配合した場合であっても、上述の変色発生を未然に安定的に防止・抑制することができる。また（a）成分として疎水化酸化亜鉛を用いた場合、疎水化二酸化チタンを用いた場合に比べ、（b）成分との併用による経時での変色がより強いものとなるが、本発明ではこのような場合でも（c）成分の配合、さらには（d）成分の配合により、変色を安定して効果的に防止・抑制することができる。

20

30

【0017】

（b）成分としてのフェニルベンズイミダゾールスルホン酸は、紫外線防御剤であり、例えば「ネオ・ヘリパン・ヒドロ（Neo Heliopan Hydro）」（シムライズ（Symrise）社製）、「ユーソレックス232（Eusolex232）」（メルク（Merck）社製）等として市販されており、これらを好適に用いることができる。

【0018】

（b）成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.1～10質量%であり、好ましくは1～5質量%である。配合量が0.1質量%未満では、十分な紫外線防御効果が得られず、一方、10質量%超では、経時での変色が抑制しきれないことが懸念される。

40

【0019】

（c）成分としてのトリエタノールアミンは、（b）成分の中和剤である。（a）成分と（b）成分を併用した場合、系の変色を起こしやすいが、（c）成分を配合して（b）成分をトリエタノールアミン塩として用いることにより、かかる変色の発生を未然に効果的に防止・抑制することができる。特に（a）成分として酸化亜鉛を用いた場合、二酸化チタンを用いた場合に比べ、変色の度合いが強くなりやすいが、このような場合でも（c）成分を配合して（b）成分をトリエタノールアミン塩として用いることにより、変色を効果的に防止・抑制することができる。

【0020】

（c）成分の配合量は、（b）成分に対し50質量%以上であり、好ましくは55質量

50

以上、より好ましくは60質量%以上である。配合量が(b)成分に対して50質量%未満では、十分に(b)成分を中和しきれず、結晶析出が懸念される。(c)成分の配合量の上限値は特に限定されるものでないが、(b)成分の中和だけであれば、pH上昇等の点を考慮すると、一般に(b)成分に対し65質量%以下程度とするのが好ましい。

**【0021】**

(d)成分としてのトリメチルシロキシケイ酸は、皮膜剤としての油溶性高分子であり、例えば「X-21-5249」(信越化学工業(株)製)等として市販されており、これらを好適に用いることができる。

**【0022】**

(d)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.1~10質量%であり、好ましくは0.5~5質量%である。配合量が0.1質量%未満では、十分な変色防止・抑制効果が得られず、一方、10質量%超では、きしみや皮膜感に代表される使用性の悪化が懸念される。

**【0023】**

本発明ではさらに、乳化剤として(e)シリコーン系界面活性剤を配合するのが好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、油中水型乳化タイプの系に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、例えば、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等が挙げられる。ただしこれらに限定されるものでない。

**【0024】**

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・シリコーン(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。

**【0025】**

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。

**【0026】**

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。

**【0027】**

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

10

20

30

40

50

／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。

#### 【００２８】

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。

#### 【００２９】

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。

10

#### 【００３０】

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。

20

#### 【００３１】

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－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－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。

#### 【００３２】

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。

#### 【００３３】

30

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。

#### 【００３４】

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。

40

#### 【００３５】

中でも、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・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などが好適に用いられる。

#### 【００３６】

（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％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

50

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。

#### 【0037】

なお本発明では染着性の点から、着色顔料（例えば、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、群青、紺青、カーボンブラックなど）を実質的に含まないのが好ましい。

#### 【0038】

本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、油相（外相）を20～80質量%、水相（内相）を80～20質量%とするのが好ましい。

#### 【0039】

本発明の化粧料には、上記成分の他に、本発明の目的・効果を損なわない限りにおいて、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（上記（d）成分以外）、高分子粉末、乳化剤（上記（e）成分以外）、ロウ類、アルコール類、液体油脂、エステル油、炭化水素油、シリコーン油、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、薬剤、紫外線吸収剤（上記（b）成分以外）、紫外線散乱剤（上記（a）成分以外）、有機変性粘土鉱物等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

#### 【0040】

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、「AMP S」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。

#### 【0041】

さらには、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。

#### 【0042】

油溶性高分子（上記（d）成分以外）としては、アルキル変性シリコーン、ポリアミド変性シリコーンが例示される。

#### 【0043】

高分子粉末としては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、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル等が例示される。

#### 【0044】

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。

#### 【0045】

乳化剤（上記（e）成分以外）としてはグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が例示される。

#### 【0046】

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、

10

20

30

40

50

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。

#### 【0047】

液体油脂としては、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が例示される。

#### 【0048】

エステル油としては、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、イソノナン酸イソノニル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサノ酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサノ酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサノ酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキサノ酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチル等が例示される。

#### 【0049】

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、フィッシュアトロープッシュワックス等が例示される。

#### 【0050】

シリコン油としては、ジ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が例示される。

#### 【0051】

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。

#### 【0052】

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、バチルアルコール、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。

#### 【0053】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0054】

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リム、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。

#### 【0055】

紫外線吸収剤（上記（b）成分以外）としては、例えば、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、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などの桂皮酸誘導体；パラ-アミノ安息香酸（以下、「PABA」と略記）、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、グリセリルPABA等のPABA誘導体；ホモサレート（homosalate）、エチルヘキシルサリチラート、ジプロピレングリコールサリチラート、TEAサリチラート等のサリチル酸誘導体；ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6、ベンゾフェノン-8、ベンゾフェノン-9、ベンゾフェノン-12等のベンゾフェノン誘導体；3-ベンジリデンショウノウ、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、メト硫酸ショウノウベンザルコニウム、テレフタリリデンジショウノウスルホン酸、ポリアクリルアミドメチルベンジリデンショウノウ等のベンジリデンショウノウ誘導体；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-4'-アミノベンザルマロナート）-s-トリアジン等のトリアジン誘導体；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等のフェニルベンゾイミダゾール誘導体；ドロメトリゾール（Drometrizole）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）等のフェニルベンゾトリアゾール誘導体；アントラニル酸メンチル等のアントラニル誘導体；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等のイミダゾリン誘導体；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等のベンザルマロナート誘導体；2-シアノ-3, 3-ジフェニル-2-プロペン酸-2-エチルヘキシルエステル；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等の4, 4-ジアリールブタジエン誘導体、オクトクリレンなどが例示される。

#### 【0056】

紫外線散乱剤（上記（a）成分以外）としては、疎水化処理した、カオリン、炭酸カルシウム等の無機顔料などが例示される。

#### 【0057】

有機変性粘土鉱物としては、第4級アンモニウム塩型カチオン変性粘土鉱物などが例示される。

#### 【0058】

本発明の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】

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

[実施例1～3、比較例1～5]

下記表1に示す処方方で、日焼け止め化粧料を調製した。

#### 【0061】

具体的には、（1）～（7）[Aパーツ]に（8）[Bパーツ]を添加して均一分散し

10

20

30

40

50

、さらにここに(9)～(11) [Cパーツ]を添加して均一分散した後、(12)～(19) [Dパーツ]を徐添して乳化して調製した。

【0062】

[変色防止・抑制安定性]

得られた日焼け止め化粧料(試料)について、それぞれ変色防止・抑制安定性について下記評価基準により評価した。結果を表1に示す。

(試験方法)

透明なガラス管に充填して、0℃と50℃で1ヶ月間静置した各試料の色調を比較し、下記評価基準により評価した。

(評価基準)

10

○：0℃保存品と50℃保存品の色調に差がない

△：クリーミングした状態においては0℃保存品と比較して50℃保存品では透明層に赤みが観察されるが、振盪して均一とすることで色調の差はなくなる

×：振盪して均一としても0℃保存品と50℃保存品で明確な色調差が観察される。

【0063】

【表 1】

|                                                                      | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |      |       |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|
|                                                                      | 1     | 2    | 3    | 1     | 2    | 3    | 4     | 5     |
| (1) デカメチルシクロペンタシロキサン                                                 | 残余    | 残余   | 残余   | 残余    | 残余   | 残余   | 残余    | 残余    |
| (2) ジメチルポリシロキサン <sup>(*)1)</sup>                                     | 2     | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    | 2     | 2     |
| (3) イソノナン酸イソノニル                                                      | 3     | 3    | 3    | 3     | 3    | 3    | 3     | 3     |
| (4) トリメチルシロキシケイ酸 [(d) 成分]                                            | 2.5   | 2.5  | 5    | 2.5   | 2.5  | —    | 2.5   | —     |
| (5) メトキシケイ皮酸エチルヘキシル <sup>(*)2)</sup>                                 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5     | 5     |
| (6) ビス (レソルシニル) トリアジン <sup>(*)3)</sup>                               | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5   | 0.5   |
| (7) 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 <sup>(*)4)</sup> [(e) 成分] | 1     | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1     | 1     |
| (8) 有機変性粘土鉱物 <sup>(*)5)</sup>                                        | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2   | 0.2   |
| (9) パルミチン酸デキストリン処理酸化亜鉛 <sup>(*)6)</sup> [(a) 成分]                     | 15    | —    | 12   | 31    | 15   | 15   | 15    | 15    |
| (10) ステアリン酸処理二酸化チタン <sup>(*)7)</sup> [(a) 成分]                        | —     | 15   | 5    | —     | —    | —    | —     | —     |
| (11) ポリメチルシルセスキオキサン                                                  | 6     | 6    | —    | —     | 6    | 6    | 6     | 6     |
| (12) イオン交換水                                                          | 24.3  | 24.3 | 28.3 | 14.3  | 11.5 | 24.3 | 25.65 | 25.65 |
| (13) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 <sup>(*)8)</sup> [(b) 成分]                    | 3     | 3    | 3    | 3     | 11   | 3    | 3     | 3     |
| (14) トリエタノールアミン [(c) 成分]                                             | 1.8   | 1.8  | 1.8  | 1.8   | 6.6  | 1.8  | —     | —     |
| (15) 水酸化ナトリウム                                                        | —     | —    | —    | —     | —    | —    | 0.45  | 0.45  |
| (16) グリセリン                                                           | 1     | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1     | 1     |
| (17) エデト酸三ナトリウム塩                                                     | 0.1   | 0.1  | 0.1  | 0.1   | 0.1  | 0.1  | 0.1   | 0.1   |
| (18) エチルアルコール (95 度)                                                 | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5     | 5     |
| (19) フェノキシエタノール                                                      | 0.35  | 0.35 | 0.35 | 0.35  | 0.35 | 0.35 | 0.35  | 0.35  |
| 変色防止・抑制安定性                                                           | ○     | ○    | ○    | △     | △    | △    | △     | ×     |

【0064】

なお表 1 中、以下に示す化合物は下記製品を用いた。

【0065】

ジメチルポリシロキサン<sup>(\*)1)</sup>：「KF96A-6T」(信越化学工業(株)製)、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル<sup>(\*)2)</sup>：「パルソールMCX」(DSMニュートリションジャパン(株)製)、ビス(レソルシニル)トリアジン<sup>(\*)3)</sup>：「チノソープS」(チバ スペシャルティーク

10

20

30

40

50

ミカルズ社製)、

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<sup>(\*)</sup>  
4) : 「K F 6 0 3 8」(信越化学工業(株)製)、

有機変性粘土鉱物<sup>(\*)5)</sup> : 「ベントン 3 8 V C G」(エレメンティススペシャリティーズ  
)、

パルミチン酸デキストリン処理酸化亜鉛<sup>(\*)6)</sup> : 「W S X - M Z - 7 0 0」(テイカ(株)  
)製)、

ステアリン酸処理二酸化チタン<sup>(\*)7)</sup> : 「T T O - V - 4」(石原産業(株)製)、

フェニルベンズイミダゾールスルホン酸<sup>(\*)8)</sup> : 「E u s o l e x 2 3 2」(メルク社製  
)。

10

#### 【0066】

表1の結果から明らかなように、本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、変色防止・抑制効果の安定性に優れることが確認された。

フロントページの続き

|                |             |                  |         |      |
|----------------|-------------|------------------|---------|------|
| (51)Int.Cl.    |             |                  | F I     |      |
| <b>A 6 1 K</b> | <b>8/41</b> | <b>(2006.01)</b> | A 6 1 K | 8/41 |
| <b>A 6 1 K</b> | <b>8/89</b> | <b>(2006.01)</b> | A 6 1 K | 8/89 |

(56)参考文献 米国特許第06132739 (US, A)  
 特開平05-239446 (JP, A)  
 特開2001-278737 (JP, A)  
 国際公開第2005/053631 (WO, A1)  
 特開平07-082127 (JP, A)  
 特開2002-154915 (JP, A)  
 特開2004-339130 (JP, A)  
 特開2002-265345 (JP, A)  
 特開平11-279021 (JP, A)  
 国際公開第97/044001 (WO, A1)  
 特開2000-169353 (JP, A)  
 特開平05-186322 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2006/0008429 (US, A1)  
 米国特許出願公開第2004/0028709 (US, A1)  
 米国特許第05292529 (US, A)  
 特開2002-053559 (JP, A)  
 米国特許第05498406 (US, A)  
 フレグランスジャーナル 2004-6 p.97(2004)  
 フレグランスジャーナル, 2005-6, p.28-34 (2005)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 A 6 1 K 8/00~8/99  
 A 6 1 Q 1/00~90/00