

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4849586号  
(P4849586)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int. Cl. F I  
**A 6 1 K 8/25 (2006.01)** A 6 1 K 8/25  
**A 6 1 K 8/27 (2006.01)** A 6 1 K 8/27  
**A 6 1 K 8/29 (2006.01)** A 6 1 K 8/29  
**A 6 1 K 8/81 (2006.01)** A 6 1 K 8/81  
**A 6 1 Q 17/04 (2006.01)** A 6 1 Q 17/04

請求項の数 10 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-501385 (P2002-501385)  
 (86) (22) 出願日 平成13年6月5日(2001.6.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/004727  
 (87) 国際公開番号 W02001/093812  
 (87) 国際公開日 平成13年12月13日(2001.12.13)  
 審査請求日 平成20年1月31日(2008.1.31)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-167091 (P2000-167091)  
 (32) 優先日 平成12年6月5日(2000.6.5)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (74) 代理人 100081086  
 弁理士 大家 邦久  
 (72) 発明者 石井 伸晃  
 神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社 生産技術センター内  
 (72) 発明者 二見 順子  
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区上菅田431-1-133  
 (72) 発明者 和田 紘一  
 神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社 生産技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化チタンまたは酸化亜鉛を、(1)テトラアルコキシシラン、(2)水、(3)アルカリ、及び(4)有機溶媒を含有するシリカ被膜形成用組成物により被膜することにより得られるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛と、カルボキシビニルポリマーを含有し、前記のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の一次粒子径が5～120μmであることを特徴とする化粧料。

【請求項2】

カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を10質量%濃度で分散させたとき、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して50%以上である請求項1に記載の化粧料。

【請求項3】

カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ被覆酸化チタンを10質量%濃度で分散させたとき、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して70%以上である請求項2に記載の化粧料。

【請求項4】

カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ被覆酸化亜鉛を10質量%濃度で分散させたとき、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して60%以上である請求項2に記載の化粧料。

【請求項5】

膜厚が0.1～100nmであり、屈折率が1.435以上である緻密なシリカ膜で被覆されたシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を含有する請求項1乃至4のいずれかに記載の化粧品。

【請求項6】

テトラリン自動酸化法により測定したシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光触媒活性度が、60Pa/min以下である請求項1乃至5のいずれかに記載の化粧品。

【請求項7】

シリカ膜の1150～1250 $\text{cm}^{-1}$ と1000～1100 $\text{cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 $I$  ( $I = I_1 / I_2$ ;  $I_1$ は1150～1250 $\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 $I_2$ は1000～1100 $\text{cm}^{-1}$ 吸収ピーク強度)が、0.2以上である請求項1乃至6のいずれかに記載の化粧品。

10

【請求項8】

サンセットイエロー法により測定されるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の色素退色速度 ( $ABS_{490} / \text{hr}$ ) が、0.1以下である請求項1乃至7のいずれかに記載の化粧品。

【請求項9】

パラソール法により測定されるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の有機紫外線吸収剤分解速度 ( $ABS_{340} / \text{hr}$ ) が、0.01以下である請求項1乃至8のいずれかに記載の化粧品。

20

【請求項10】

シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を、化粧品全量に対して0.1～50質量%配合してなる請求項1乃至9のいずれかに記載の化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は化粧品、特に紫外線防御能を有する化粧品に関する。より具体的には、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーの増粘によるエマルジョン安定性を長期に維持することが可能な、酸化チタンまたは酸化亜鉛含有化粧品に関する。

【0002】

30

【背景技術】

紫外線防御能を有する化粧品には、有機化合物系紫外線吸収剤及び無機化合物系紫外線遮蔽剤が配合されている。

有機化合物系紫外線吸収剤は、その分解性により安全性の懸念があり、近年無機化合物系紫外線遮蔽剤が多く用いられてきており、中でも酸化チタンまたは酸化亜鉛が汎用されている。

【0003】

また、紫外線防御能を有する化粧品の剤型には、可溶化系、エマルジョン系(W/O型、O/W型、W/O/W)、粉末系、ゲル系等種々あるが、特にO/W系、ゲル系においては、その剤型の安定性を高めるため、増粘剤として、側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーが使用されている。

40

【0004】

側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーとは、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、カルボキシメチルデンプン、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸塩等であるが、これらの中でもカルボキシビニルポリマーがよく用いられている。

【0005】

カルボキシビニルポリマーの特徴、利点としては、低濃度で高い増粘安定性が得られること、天然高分子では得られない再現性が得られること、温度安定性が良好なこと、耐細菌性が良好なこと、広範囲のpH及び粘度領域で使用可能なこと、肌塗布時の使用性が良

50

好きなこと等があり、化粧品に広く使用されている。例えば、特表平8-505624号（W094/15580）には疎水化表面処理された微細顔料粒子、カルボン酸ポリマー増粘剤等を含む水中油型エマルジョン組成物が開示され、また特開平9-151110号には酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粉体を含む液状化粧料の増粘剤としてアルキル（メタ）アクリレートポリマーが使用されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一般に、紫外線防御化粧品において、カルボキシビニルポリマーを酸化チタンまたは酸化亜鉛と併用する場合、紫外線防御能を高めるために併用する酸化チタンまたは酸化亜鉛を超微粒子化する傾向にあるが、酸化チタンまたは酸化亜鉛の表面活性の増大（触媒作用）によりカルボキシビニルポリマーの劣化を引き起こす。シリカ、アルミナ等の表面処理により表面活性をある程度抑えることができるが、従来の表面処理では、カルボキシビニルポリマーの光触媒劣化を抑えるには不十分である。そのため、ゲル系剤型では粘度低下、エマルジョン系では分離やクリーミングを引き起こす。

10

【0007】

さらに、カルボキシビニルポリマーは、金属イオンの影響によりその剤型安定性が劣化する。金属イオンとカルボキシル基の反応によりポリマーの水和度が小さくなり、粘度低下が生じるためである。従来の表面処理酸化チタンまたは酸化亜鉛は、その表面処理法が、珪酸ナトリウムまたはアルミン酸ナトリウムからの無機金属酸化物の沈積法であるため、ナトリウムイオンが残存している上、カルシウム、マグネシウム、鉄等の多価イオンを不純物として含むことが多い。

20

【0008】

また、従来の表面処理酸化亜鉛はその表面処理の被膜形成が不十分であるため酸化亜鉛の溶解に伴う亜鉛イオンの溶出が生じる。そのため、表面処理酸化チタンまたは酸化亜鉛をカルボキシビニルポリマーと併用した場合、イオン溶出に伴い、粘度低下が生じ、剤型安定性が劣化するという問題点を有していた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、カルボキシビニルポリマーの増粘による剤型（エマルジョン系、ゲル系）安定性を長期に維持することが可能な、酸化チタンまたは酸化亜鉛含有紫外線防御化粧料の提供を目的とする。

30

本発明者は前記課題を達成すべく鋭意検討した結果、一定の緻密なシリカ膜で被覆したシリカ被覆酸化チタンまたは酸化亜鉛を側鎖にカルボキシル基を有するポリマーと組み合わせることで、所望の特性を有する化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の開示】

【0010】

すなわち、本発明は以下の化粧料、その化粧料で使用するシリカ被覆酸化チタン及び酸化亜鉛とそれらの製造方法に関する。

1．シリカ、アルミナ、またはアルミナとシリカにより被覆された酸化チタンまたは酸化亜鉛と、側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーを含有することを特徴とする化粧料。

40

2．側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーが、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、カルボキシメチルデンプン、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸プロピレングリコールエステル及びアルギン酸塩から選ばれる少なくとも1種のポリマーである前項1記載の化粧料

3．側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーが、カルボキシビニルポリマーである前項2記載の化粧料。

4．カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ、アルミナまたはアルミナとシリカにより被覆された、酸化チタンまたは酸化亜鉛を10質量%濃度で分散させたと

50

き、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して50%以上である前項1乃至3のいずれかに記載の化粧料。

5.カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ、アルミナ、またはアルミナとシリカにより被覆された酸化チタンを10質量%濃度で分散させたとき、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して70%以上である前項4に記載の化粧料。

6.カルボキシビニルポリマー0.133質量%の水溶液にシリカ、アルミナ、またはアルミナとシリカにより被覆された酸化亜鉛を10質量%濃度で分散させたとき、100時間経過後の粘度が、初期粘度に対して60%以上である前項4に記載の化粧料。

7.膜厚が0.1~100nmであり、屈折率が1.435以上である緻密なシリカ膜で被覆されたシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を含有する前項1乃至6のいずれかに記載の化粧料。

10

8.テトラリン自動酸化法により測定したシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光触媒活性度が、60Pa/min以下である前項1乃至7のいずれかに記載の化粧料。

9.シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の一次粒子径が5~200nmである前項1乃至8のいずれかに記載の化粧料。

10.シリカ膜の1150~1250 $\text{cm}^{-1}$ と1000~1100 $\text{cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 $I$ ( $I = I_1 / I_2$ :  $I_1$ は1150~1250 $\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 $I_2$ は1000~1100 $\text{cm}^{-1}$ 吸収ピーク強度)が、0.2以上である前項1乃至9のいずれかに記載の化粧料。

20

11.サンセットイエロー法により測定されるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の色素退色速度( $ABS_{490} / \text{hr}$ )が、0.1以下である前項1乃至10のいずれかに記載の化粧料。

12.パラソール法により測定されるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の有機紫外線吸収剤分解速度( $ABS_{340} / \text{hr}$ )が、0.01以下である前項1乃至11のいずれかに記載の化粧料。

13.シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を、化粧料全量に対して0.1~50質量%配合してなる前項1乃至12のいずれかに記載の化粧料。

14.酸化チタンまたは酸化亜鉛を、(1)有機基及びハロゲンを含まない珪酸または前記珪酸を産生し得る前駆体、(2)水、(3)アルカリ、及び(4)有機溶媒を含有するシリカ被膜形成用組成物により被膜することにより得られる前項1乃至13のいずれかに記載の化粧料で使用するシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛。

30

15.酸化チタンまたは酸化亜鉛を、水/有機溶媒比(容量比)が0.1~10の範囲、珪酸濃度が0.0001~5モル/リットルの範囲であるシリカ被膜形成用組成物に接触させて、酸化チタンまたは酸化亜鉛の表面にシリカを選択的に沈着せしめた後乾燥する前項14に記載のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛。

16.酸化チタンまたは酸化亜鉛を、(1)有機基及びハロゲンを含まない珪酸または前記珪酸を産生し得る前駆体、(2)水、(3)アルカリ、及び(4)有機溶媒を含有するシリカ被膜形成用組成物により被膜することを特徴とする前項1乃至13のいずれかに記載の化粧料で使用するシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の製造方法。

40

17.酸化チタンまたは酸化亜鉛を、水/有機溶媒比(容量比)が0.1~10の範囲、珪酸濃度が0.0001~5モル/リットルの範囲であるシリカ被膜形成用組成物に接触させて、酸化チタンまたは酸化亜鉛の表面にシリカを選択的に沈着せしめた後乾燥する前項16に記載のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、本発明において用いることができるシリカ、アルミナ、またはアルミナとシリカにより被覆された酸化チタン及び酸化亜鉛のうち、シリカ被覆酸化チタン及び酸化亜鉛を

50

例に説明する。

【0012】

本発明の化粧料には、珪酸、水、アルカリ及び有機溶媒を含有し、水/有機溶媒比が容量比で0.1~10の範囲であり、かつ珪素濃度が0.0001~5モル/リットルの範囲であるシリカ被膜形成用組成物に、酸化チタン粉または酸化亜鉛粉を接触させて酸化チタン粉または酸化亜鉛粉の表面に緻密なシリカを選択的に沈着せしめる方法により得られるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いることができる。

特に、 $1150 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ と $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 $I$  ( $I = I_1 / I_2$ :  $I_1$ は $1150 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 $I_2$ は $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度)が0.2以上であり、かつ屈折率が1.435以上である緻密なシリカ膜で被覆されたシリカ膜被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛が、本発明の化粧料に好適に用いることができる。

10

【0013】

シリカ被膜形成用組成物に用いられる珪酸とは、例えば化学大辞典(共立出版(株)昭和44年3月15日発行、第七刷)の「珪酸」の項に示される、オルト珪酸及びその重合体である、有機基及びハロゲンを含まないメタ珪酸、メソ珪酸、メソ三珪酸、メソ四珪酸である。

珪酸を含む組成物は、例えばテトラアルコキシシラン( $\text{Si}(\text{OR})_4$ )、式中、Rは炭化水素基である。具体例はテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン等)に水、アルカリ、有機溶媒を添加、攪拌し、加水分解反応を進めることにより得られる。この方法は取扱いあるいは操作が容易で実用的であり好ましい。中でもテトラエトキシシランは好ましい材料である。

20

【0014】

また、テトラハロゲン化シランに水、アルカリ、有機溶媒を添加し、加水分解する方法や、水ガラスにアルカリ、有機溶媒を添加する方法、あるいは水ガラスを陽イオン交換樹脂にて処理し、アルカリ、有機溶媒を添加する方法を用いても珪酸を含む組成物を得ることができる。珪酸の原料として用いるテトラアルコキシシラン、テトラハロゲン化シラン、水ガラスには特に制限はなく、工業用、あるいは試薬として広く一般に用いられているものでよいが、好ましくはより高純度のものが適している。また本組成物のシリカ被膜形成用組成物には、上記珪酸の原料の未反応物を含んでいても構わない。

30

珪酸の量には特に制限はないが、好ましくは珪素濃度として0.0001~5モル/リットルの範囲である。珪素濃度が0.0001モル/リットル未満ではシリカ被膜の形成速度が極めて遅く、実用的ではない。また5モル/リットルを超えると、被膜を形成せずにシリカ粒子が組成物中に生成する場合がある。

【0015】

珪素濃度は、珪酸の原料、例えばテトラエトキシシランの添加量より算出できるが、組成物を原子吸光分析により測定することもできる。測定は、珪素の波長251.6nmのスペクトルを分析線とし、フレームは、アセチレン/亜酸化窒素によるものを用いるとよい。

シリカ被膜形成用組成物に用いられる水は、特に限定されないが、好ましくはろ過等により粒子を除去した水である。水中に粒子が含まれると、製品中に不純物として混入するので好ましくない。

40

【0016】

水は、水/有機溶媒の容量比で0.1~10の範囲の量で使用することが好ましい。水/有機溶媒の容量比がこの範囲を外れると、成膜できなかつたり、成膜速度が極端に落ちる場合がある。好ましくは、水/有機溶媒の容量比が0.1~5、より好ましくは0.1~0.5の範囲である。水/有機溶媒の容量比が0.1~5の範囲では、用いるアルカリの種類は限定されない。水/有機溶媒の容量比が5以上になる場合には、アルカリ金属を含まないアルカリ、例えば、アンモニア、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等を用いて成膜することが好ましい。

50

## 【0017】

本発明において、シリカ被膜形成用組成物に用いられるアルカリは特に限定されないが、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機アルカリ塩類；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、コリン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、グアニジン等の有機アルカリ類；蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、蟻酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、乳酸ピリジン、グアニジノ酢酸、酢酸アニリン等の有機酸アルカリ塩等を用いることができる。

## 【0018】

これらの中でも、反応速度制御の観点から、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。シリカ被膜形成用組成物に用いられるアルカリは上記群から選ばれる1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明において用いられるアルカリの純度には特に制限はなく、工業用、あるいは試薬として広く一般に用いられているものであればよいが、好ましくはより高純度のものが適している。

シリカ成膜速度を上げるには、被膜形成時の温度を上げることが有効である。この場合には、その被膜形成温度で揮発、分解しにくいアルカリ及び有機溶媒を用いることが好ましい。

## 【0019】

本発明において被膜形成用のアルカリの添加量は、例えば炭酸ナトリウムの場合0.002モル/リットル程度の微量添加で成膜可能であるが、1モル/リットル程度の大量の添加を行ってもかまわない。しかし、固体のアルカリを、溶解度を超える量添加すると、金属酸化物粉中に不純物として混入するので好ましくない。

アルカリ金属を主成分として含まないアルカリを用いることにより、アルカリ金属含有量の少ないシリカ被覆金属酸化物粉を作成できる。中でも、成膜速度、残留物除去のしやすさから、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムが特に好ましい。

## 【0020】

本発明におけるシリカ被膜形成組成物に用いられる有機溶媒は、組成物が均一溶液を形成するものが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル・アセタール類；アセトアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール誘導体等を用いることができる。これらの中でも反応速度制御の観点から、アルコール類を用いることが好ましく、特にエタノールが好ましい。有機溶媒としては、上記群から選択された1種または2種以上を混合して用いることができる。

## 【0021】

シリカ被膜形成用組成物で用いられる有機溶媒の純度に特に制限はなく、工業用、あるいは試薬として広く一般に用いられているものでよいが、好ましくはより高純度のものが適している。

シリカ被膜形成用組成物の調製には、一般的な溶液調製法が適用できる。例えば、所定量のアルカリと水を有機溶媒に添加、攪拌した後、テトラエトキシシランを添加、攪拌する方法等が挙げられるが、これらの混合の順番は何れが先でも、被膜形成が可能である。水とテトラエトキシシランを混合する際、双方とも有機溶媒で希釈することが、反応の制御性の点で好ましい。

## 【0022】

このようにして調製したシリカ被膜形成用組成物は安定な組成物であり、金属酸化物粉と接触させる以前には実質的に沈着、沈殿が起こらない。組成物に金属酸化物粉を接触させた後、金属酸化物粉の表面へシリカが選択的に沈着し始める。

10

20

30

40

50

シリカ被覆酸化チタンの原料となる酸化チタンの製造法に特に制限はなく、如何なる方法を用いてもよい。TiCl<sub>4</sub>の高温気相酸化、TiCl<sub>4</sub>の気相加水分解、硫酸法、塩素法の何れの製造法で製造されたものでも用いることができる。また酸化チタンの結晶型は、非晶質、ルチル型、アナターゼ型、ブッカイト型のいずれでもよく、これらの混合物であってもかまわない。ただし、できるだけ不純物の少ないものが好ましく、さらに凝集の少ないものが、2次粒子径の制御の点から好ましい。

【0023】

また、シリカ被覆酸化亜鉛の原料となる酸化亜鉛の製造法は特に制限はなく、如何なる方法でもよい。電気亜鉛地金を蒸発酸化して得られるものや、硫酸亜鉛、塩化亜鉛のような水溶性塩の水溶液を中和して得られる水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、稼酸亜鉛等を焼成して得られるもの等、またこれらの混合物であってもかまわない。ただし、できるだけ不純物の少ないものが好ましく、さらに凝集の少ないものが、2次粒子径の制御の点で好ましい。

10

【0024】

本発明においては、酸化チタンまたは酸化亜鉛をシリカ被膜形成用組成物に浸漬し、所定温度に保持しておくことにより該酸化チタンまたは酸化亜鉛の表面にシリカを選択的に沈着せしめ、シリカ膜を形成させることができる。被膜形成用組成物を予め調製してから酸化チタンまたは酸化亜鉛を投入し、シリカ膜を形成させる方法でもよいし、酸化チタンまたは酸化亜鉛を予め溶媒に懸濁してから他の原料成分を添加して被膜形成用組成物となし、シリカ膜を形成させる方法等でもよい。すなわち、被膜形成用組成物の原料、酸化チタンまたは酸化亜鉛を投入する順序は特に制限がなく、何れが先でもシリカ被膜の形成が可能である。

20

【0025】

これらの方法の中でも、酸化チタンまたは酸化亜鉛と水と有機溶媒とアルカリを含む懸濁液を調製した後、これに有機溶媒で希釈したテトラアルコキシシランを一定速度にて滴下すると、より緻密性の良好なシリカ膜を形成することができ、工業的に有用な連続プロセスを構築することができるので好ましい。

【0026】

シリカ被膜は金属酸化物表面への沈着により成長するので、成膜時間を長くすれば膜厚を厚くすることができる。むしろ、被膜形成用組成物中の珪酸が被膜の形成により大部分消費された場合には、成膜速度は低下するが、消費量に相当する珪酸を順次追添加することにより、連続して実用的な成膜速度でシリカ被膜の形成を行うことができる。特に、所望のシリカ膜厚に相当する珪酸を加えた被膜形成用組成物中に酸化チタンを所定時間保持し、シリカ膜を形成させて珪酸を消費せしめ、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を系外に取り出した後、消費量に相当する珪酸を追添加することにより、引き続いて該組成物を次の酸化チタンまたは酸化亜鉛への被膜形成に用いることができ、経済性、生産性の高い連続プロセスを構築できる。

30

【0027】

また、酸化チタンまたは酸化亜鉛と水と有機溶媒とアルカリを含む懸濁液を調製した後、これに有機溶媒で希釈したテトラアルコキシシランを一定速度にて滴下する方法の場合には、所望のシリカ膜厚に相当するテトラアルコキシシランを有機溶媒に希釈した液を、加水分解速度に見合った一定速度にて滴下することにより、テトラアルコキシシランが完全に消費され、所望の膜厚を有する緻密なシリカ膜を形成でき、生じたシリカ被覆酸化チタンを系外に取り出すことで、未反応テトラアルコキシシランの残存のない高純度の製品を得ることができる。もちろん、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を取り出した後の溶媒は、次の被膜形成用にリサイクル使用することができ、経済性、生産性の高いプロセスを構築することができる。

40

【0028】

シリカ被膜形成時の温度に特に限定はないが、好ましくは10～100の範囲、より好ましくは、20～50の範囲である。温度が高い程成膜速度が増加するが、高過ぎる

50

と組成物中成分の揮発により、溶液組成を一定に保つことが困難になり、また温度が低すぎると、成膜速度が遅くなり実用的でない。

また、被膜形成時のpHはアルカリ性域であればよい。ただし、pHに依存して溶解性が増すような金属酸化物をシリカ被覆する場合には、被膜形成組成物のpHを制御することが好ましい。

被膜形成後、固・液の分離を行い、シリカ被膜酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を単離することができる。単離の方法は、ろ過、遠心沈降、遠心分離等の一般的な分離法を用いることができる。

#### 【0029】

固・液分離後に乾燥を行うことにより、水分含有量の低いシリカ被膜酸化チタンまたは酸化亜鉛を得ることができる。乾燥方法は自然乾燥、温風乾燥、真空乾燥、スプレードライ等の一般的な乾燥法を用いることができる。乾燥によって粒子の凝集が起きる場合には、粉碎することも可能である。

10

#### 【0030】

本発明のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、シリカ被膜の形状追従性が極めて良好であり、基材である酸化チタンまたは酸化亜鉛の一次粒子すべてが緻密なシリカ膜で被覆されているとともに、その被覆力が強いので、粉碎によってシリカ被膜が破壊されることは無い。粉碎方法に特に限定はなく、ジェットミル、高速回転ミル等を用いることができる。

#### 【0031】

20

上記の方法で得られるシリカ膜は、 $1150 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ と $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比 $I$  ( $I = I_1 / I_2$ :  $I_1$ は $1150 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度、 $I_2$ は $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度)が0.2以上であり、かつ屈折率が1.435以上である。すなわち、従来のゾル-ゲル法で焼成しない場合に得られるシリカ膜の化学結合あるいは官能基を保持しているため焼成で得られるシリカ被膜とは親水性、親油性等異なる特定の物性を有するにもかかわらず、緻密で実用的なシリカ被膜である。

#### 【0032】

本明細書において、「緻密」とは、形成されたシリカ膜が高密度であり、均一でピンホールや亀裂がないことを意味し、また「実用的」とは、シリカと基材である酸化チタンまたは酸化亜鉛との結合(-Si-O-M-結合: MはTiあるいはZn)が強固で、被膜の剥離等が起こらず、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の物性が変化しにくいことを意味するものである。

30

#### 【0033】

さらに、上記シリカ膜は、基材の酸化チタンまたは酸化亜鉛の複雑な形状にも付き回りがよく、0.5nm程度の薄い被膜であっても被覆性が良好で光触媒活性を隠蔽する能力が高い。また、アルカリ金属の含有量が極めて少ないシリカ被膜とすることができるので、高温多湿雰囲気下においてもシリカ膜が溶解しないでシリカ被覆酸化チタンの物性が変化しないという特徴を有する。

#### 【0034】

本発明の化粧品に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のシリカ膜厚は0.1~100nm、好ましくは0.5~25nmである。シリカ膜厚が0.1nm未満では、十分な光触媒活性の隠蔽効果が得られず、剤型安定性のある化粧品が得られない場合があるため好ましくなく100nmを超えると、十分な紫外線遮蔽能を持つ化粧品が得られない場合があるので好ましくない。

40

本発明において用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、一次粒子径が5~200nm、好ましくは5~120nmである。一次粒子径が上記範囲を外れると、高い紫外線遮蔽能を合わせ持つ化粧品が得られない場合があるため好ましくない。

#### 【0035】

なお、本発明でいう「一次粒子」は、久保輝一郎他編「粉体」p.56~66、1979年発行により定義されているものをいう。

50

本発明で用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のテトラリン自動酸化法による光触媒活性度は、 $60 \text{ pa} / \text{min}$ 以下、好ましくは、 $50 \text{ Pa} / \text{min}$ 以下である。テトラリン自動酸化法による光触媒活性度が上記範囲を超えると十分な光触媒活性の隠蔽効果が得られず、剤型安定性のある化粧料が得られない場合があり、好ましくない。

#### 【0036】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のサンセットイェロー法（後述する）により測定される色素退色速度は、 $0.1$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05$ 以下である。 $0.1$ を超えると、光触媒活性の隠蔽効果が十分でなく、剤型安定性の高い化粧料が得られない場合がある。

10

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のパラソール法（後述する）により測定される有機系紫外線吸収剤の分解速度は、好ましくは $0.02$ 以下、さらに好ましくは $0.01$ 以下である。 $0.02$ を超えると、光触媒活性の隠蔽効果が十分でなく、剤型安定性の高い化粧料が得られない場合がある。

#### 【0037】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、特に焼成する必要がない。もちろん、焼成して用いることも可能である。

また、本発明においては、シリカ被覆酸化チタン及びシリカ被覆酸化亜鉛はその表面が疎水化されていてもよい。とりわけ、化粧品処方時においてオイルに分散させて使用する場合には疎水化処理して使用することが好ましい。疎水化のためにはその表面をシリコン油類、アルコキシシラン類、シランカップリング剤類、及び高級脂肪酸塩類からなる群から選ばれる1種または2種以上の疎水性付与剤で処理し被覆する等の方法が挙げられる。

20

#### 【0038】

疎水性付与剤としては、例えば、ロウ、高級脂肪酸グリセリル、高級脂肪酸、高級脂肪酸多価金属塩、高級脂肪族硫酸化物の多価金属塩等の高級脂肪酸、高級アルコールまたはそれらの誘導体、パーフロロ化または部分フッ素化した高級脂肪酸及び高級アルコール等の有機フッ素化合物、シリコン油類（ジメチルポリシロキサン、メチル水素ポリシロキサン、変性シリコン油）、シランカップリング剤、アルコキシシラン類、クロロシラン類、及びシラザン類等の有機珪素化合物が使用できる。これらの中でも高級脂肪酸多価金属塩、シリコン油、シランカップリング剤、アルコキシシラン類が好ましく用いられるが、特に実用的な効果の面からアルコキシシラン類、シランカップリング剤が好ましく用いられる。アルコキシシラン類による表面処理は、液相法、乾式法のいずれでも可能であるが、液相法が以下の点から好ましい。すなわち、シリカ被膜形成組成物に金属酸化物微粒子を接触させて、シリカ被覆を行った後、微粒子を分離することなく、疎水性付与剤を添加し、必要があれば、アルカリ、水、溶媒を添加し、連続的に疎水性付与剤でシリカ被覆金属酸化物の表面処理を行うことができる。この方法は、中間の分離精製工程が省略でき、工業的に有利な製造法である。

30

#### 【0039】

疎水性付与剤の被覆量は、該疎水性付与剤が原料のシリカ被覆金属酸化物微粒子の表面を完全に被覆できる最小被覆量以上であればよい。疎水性付与剤の添加量の上限は、一概には決められないが、過多になると金属酸化物微粒子の表面以外に析出する量が増えるので経済的でない。通常、シリカ被覆金属酸化物微粒子に対して、好ましくは被覆粉体に対して $0.5 \sim 30$ 質量%、さらに好ましくは $0.5 \sim 20$ 質量%である。被覆量が $0.5$ 質量%未満では疎水性が低く、 $20$ 質量%を超えると、紫外線防御能の低下を伴う場合がある。

40

#### 【0040】

次に、本発明の化粧料に用いられる側鎖にカルボキシル基を有するポリマーが用いられる。側鎖にカルボキシル基を有するポリマーの例としては、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、カルボキシメチルデンプン、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸塩等が挙げられるが、これらの中でもカルボキシビニルポリマーが好ましい。

50

## 【0041】

以下、カルボキシビニルポリマーの例について説明する。

カルボキシビニルポリマーは、主としてアクリル酸を溶液重合にてポリマー化し乾燥して得られる白色の微粉末であり、水溶性のポリマーである。重合溶媒としては、ベンゼンや酢酸エチル、あるいは酢酸エチルとシクロヘキサンの混合溶媒等が使用されるが、溶媒の残留による安全性の懸念より、酢酸エチルとシクロヘキサンの混合溶媒が製品品質の観点で好ましく使用される。カルボキシビニルポリマーの特徴は、重合体中のカルボキシル基に由来する。粉末状態では、溶媒和していないため、かたくコイル状になっている。水に分散すると分子は水和されてコイル状態がある程度ゆるみ、粘度が増大する。

## 【0042】

さらにアルカリで中和することによって、カルボキシル基がイオン化し、ポリマー骨格に沿ってマイナス荷電が発生、その反発力により膨潤し急速に増粘する。この増粘効果のため、カルボキシビニルポリマーは、化粧品、特にクリーム、ローション等のO/Wエマルションやゲル状化粧料の剤型安定化を目的として多く使用されている。カルボキシビニルポリマーの利点としては、低濃度で高い増粘安定性が得られること、天然高分子では得られない再現性が得られること、温度安定性が良好なこと、耐細菌性が良好なこと、広範囲のpH及び粘度領域で使用可能なこと、肌塗布時の使用性が良好なこと等があり、他の増粘剤に比較し広く化粧品に使用されている。

## 【0043】

カルボキシビニルポリマーの粘度挙動は、分子量や、架橋度合い、分子構造等によって異なり、化粧品剤型への適合性も異なるが、本発明の化粧品に使用可能な物性としては、化粧品原料基準に適合するものであれば、特に限定されるものではない。本発明の化粧品に使用可能なカルボキシビニルポリマーとしては、例えば、BFGoodrich製の商品名「カーボール」があげられる。

## 【0044】

本発明の化粧品は、前記のシリカ被覆酸化チタンとカルボキシビニルポリマーを含有するとともに化粧品に配合可能な通常の原料を使用し、通常の製法により製造することができる。

本発明の化粧品は、特に限定されるものではないが、液状の形状を有する化粧品であり、具体的にはクリーム、エッセンス、ローション、化粧水、乳液、ジェル等が挙げられる。

## 【0045】

本発明の化粧品を構成するものとして、粉末成分と油分がある。このうち、粉末成分を構成するものには、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の他に、体質顔料（例えば、マイカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水珪酸、酸化アルミニウム、硫酸バリウム等）、白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛等）、及び着色顔料（例えば、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、群青、紺青、カーボンブラック等）があり、これらを適宜配合することができる。また、使用感をさらに向上させるために、球状粉末（例えば、ナイロン粉末、ポリメチルメタクリレート粉末等）を用いることもできる。また、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛と同様に、紫外線防御のために微粒子酸化セリウム等を用いることもできるが、この場合も本発明の緻密なシリカ膜により被覆することが望ましい。

## 【0046】

本発明の化粧品に配合される油分としては、流動パラフィン、スクワラン、ヒマシ油、グリセリルジイソステアレート、グリセリルトロイソステアレート、グリセリルトリ-2-エチルヘキサノエート、イソプロピルミリステート、グリセリルトロイソステアレート、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ワセリン、ジイソステアリルマレート、精製ラノリン等が挙げられる。

## 【0047】

また油分中には、有機系の紫外線吸収剤を配合してもよい。有機系の紫外線吸収剤とは

10

20

30

40

50

、紫外線を吸収して熱、振動、蛍光、ラジカル等にエネルギー変換し、皮膚を保護するような機能を有する有機化合物を指す。本発明の化粧品に使用できる紫外線吸収剤としては、特に制限はないが、例えば、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、PABA系、ケイ皮酸系、ジベンゾイルメタン系、ウロカニン酸系等の紫外線吸収剤が挙げられる。具体的には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン-スルホン酸ナトリウム、テトラヒドロキシベンゾフェノン、パラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、パラアミノ安息香酸グリセリル、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オクチル、パラメトキシ桂皮酸エチル、パラメトキシ桂皮酸イソプロピル、パラメトキシ桂皮酸オクチル、パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル、パラメトキシ桂皮酸ナトリウム、ジパラメトキシ桂皮酸モノ-2-エチルヘキサノ酸グリセリル、サリチル酸オクチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ホモメンチル、サリチル酸ジプロピレングリコール、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸ミリスチル、サリチル酸メチル、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル、4-t-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、アントラニル酸メチル等が挙げられる。

#### 【0048】

その配合量は0.1~10質量%の範囲であるが、吸収剤の紫外線吸収能によって適切な配合量にすることが望ましい。本発明に用いるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、光触媒活性の遮蔽効果が高いため、有機系の紫外線吸収剤と併用しても、吸収剤の分解が抑制され、高い紫外線遮蔽能を有する化粧品とすることができるとともに、カルボキシビニルポリマーの紫外線劣化を防止し、剤型安定性をいっそう高めることができる。

#### 【0049】

本発明の化粧品には、既存の乳化剤を一般的な濃度で添加することもできる。例えば、化粧品原料基準第二版注解、日本公定書教会編、1984(薬事日報社)、化粧品原料基準外成分規格、厚生省薬務局審査課監修、1993(薬事日報社)、化粧品原料基準外成分規格追補、厚生省薬務局審査課監修、1993(薬事日報社)、化粧品種別許可基準、厚生省薬務局審査課監修、1993(薬事日報社)、及び化粧品原料辞典、平成3年(日光ケミカルズ)等に記載されている全ての乳化剤が使用できる。また、トコフェリルリン酸エステル類も乳化剤として使用可能である。

#### 【0050】

本発明の化粧品には紫外線による炎症の防止を助けるため、既存の抗炎症成分または消炎成分を併用または混用することもできる。本発明の化粧品に添加できる消炎成分としては特に制限はないが、アニリン誘導体型消炎剤、サリチル酸誘導体型消炎剤、ピラゾロン誘導体型消炎剤、インドメタシン系消炎剤、メフェナム酸系消炎剤、抗痛風剤、鎮けい剤、鎮咳剤、去たん剤、気管支拡張剤、呼吸機能改善剤、抗ヒスタミン剤、抗アレルギー剤、抗炎症素剤等が挙げられる。

#### 【0051】

本発明の化粧品において、抗酸化作用を持つ物質である抗酸化剤を併用すると、紫外線によるフリーラジカルの発生量を抑制することによりシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光触媒活性をさらに低く抑えることができ、極めて剤型安定性に優れた、かつ光毒性の低い安全な化粧品が得られる。

#### 【0052】

本発明の化粧品において光触媒活性を低く抑える効果のある抗酸化剤としては、特に制限はないが、例えば、ビタミンA、 $\beta$ -カロチン、アスタキサンチン、ビタミンB、ビタミンC、L-アスコルビン酸-2-リン酸マグネシウム、L-アスコルビン酸-2-リン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸-2-リン酸ナトリウムマグネシウム、L-アスコルビン酸-2-グルコシド、L-アスコルビン酸-2-リン酸-5,6-ベンジリデン、天

10

20

30

40

50

然ビタミンE、d $\alpha$ -トコフェロール、d $\delta$ -トコフェリル酢酸エステル、d $\delta$ -トコフェリルリン酸ナトリウム、ユビキノン及びこれらのビタミン誘導体、システイン、グルタチオン、グルタチオンペルオキシターゼ、SOD、カタラーゼ、クエン酸、リン酸、ポリフェノール、カテキン、茶抽出物、コウジ酸、核酸、ハイドロキノン、アルブチン等が挙げられる。これらの群より選択される一種または二種以上の抗酸化剤を配合することができる。

#### 【0053】

なお、本発明にかかる化粧品には、化粧品などの組成物に一般的に配合される上記以外の成分、例えば油脂類、ロウ類、炭化水素、脂肪酸類、アルコール類、多価アルコール類、糖類、エステル類、金属石けん、水溶性高分子化合物、界面活性剤、酸化防止剤、殺菌・防腐剤、ビタミン、ホルモン、色材等を配合することができる。

本発明の化粧品におけるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の配合量は、化粧品に対して0.1~50質量%であり、好ましくは0.5~35質量%、さらに好ましくは1~20質量%である。

#### 【0054】

一般に、紫外線防御の目的で使用される酸化チタンはアナターゼ型よりもルチル型の比率が高い酸化チタンを使用する傾向にあるが、本発明の化粧品で用いられるシリカ被覆酸化チタンは、紫外線によるフリーラジカルの発生が極めて低く抑えられるので、結晶型に拘らず剤型安定性の優れた、光毒性の低い安全な化粧品が得られる。

#### 【0055】

本発明の化粧品は、剤型安定性と紫外線遮蔽能を有するだけでなく、高濃度に酸化チタンまたは酸化亜鉛を配合した場合にも、きしみ感や伸びの悪さがなく、使用感に優れている。また、本発明の化粧品は、透明性が高く、従来の酸化チタン粉または酸化亜鉛粉を含有する場合のように化粧仕上がりが青白くなるということがない。また、酸化チタンまたは酸化亜鉛による光触媒活性が十分隠蔽されているので、組成物中の他成分の変性を助長せず、保存安定性に極めて優れている。有機系紫外線吸収剤を含有することが可能であり、より高い紫外線遮蔽能と剤型安定性を達成できる。さらに、抗酸化作用を有する抗酸化剤を含有することにより活性酸素等の発生が極めて低くでき、人体に対する安全性も高められる。

#### 【0056】

本発明においてシリカ膜の膜厚、屈折率は、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を合成する際に系内に浸せきしたシリコンウエハー上に形成されるシリカ膜を用いて測定することができる。このシリコンウエハーには、金属酸化物粉上と同じシリカ被膜が形成されている。シリカ膜の屈折率は、エリブソメーター（ULVAC製；LASSER ELLIPSO METER ESM-1A）により測定できる。膜厚測定には段差計を用いることができる。

#### 【0057】

シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のシリカ膜の透過赤外吸収スペクトル（日本分光製FT-IR-8000）は、KBr法を用いて測定することができる。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の1次粒子径及びシリカ膜厚は、透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

#### 【0058】

本発明のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光触媒活性度すなわち初期酸素消費量は、テトラリン自動酸化法（清野学著、酸化チタン-物性と応用技術、技報堂出版、p.196-197、1991年）により測定することができる。測定条件は、温度40℃、テトラリン20ml、酸化チタン0.02gとする。

#### 【0059】

本発明のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光触媒活性度は、さらに、本明細書中に記載されたサンセットイエロー法による色素退色速度、パラソール法による有機紫外線吸収剤分解速度として測定される。

本発明のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の光透過性は、本明細書中に

10

20

30

40

50

記載されたコスモール法により測定される。

【実施例】

【0060】

以下、シリカ被覆酸化チタン及び酸化亜鉛の製造例及び本発明の化粧料の実施例（処方と調製方法）を挙げて説明するが、本発明はこれら記載によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例の処方において、「シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛」と記載は、シリカ被覆酸化チタンのみの場合、シリカ被覆酸化亜鉛のみの場合、シリカ被覆酸化チタンとシリカ被覆酸化亜鉛を質量比で1：4～2：3で併用する場合のそれぞれを含む。

【0061】

製造例1：シリカ被覆酸化チタンの製造

5 L 反応器に脱イオン水400 mL、エタノール（純正化学株式会社製）1400 mL 及び25質量%アンモニア水75 mL（大盛化工社製）を混合し、その中に酸化チタン（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化チタンF-1；一次粒子径90 nm）105 gを分散させ、懸濁液1を調製した。次に、テトラエトキシシラン（ナカライテスク製）193 mL、水36 mL 及びエタノール144 mLを混合し、溶液1を調製した。

マグネチックスターラーで攪拌している懸濁液1に、溶液1を6時間かけて一定速度で加えた後、12時間熟成した。成膜、熟成は25℃にて行った。その後固形分を遠心ろ過にて分離し、50℃で12時間真空乾燥し、さらに80℃で12時間温風乾燥してシリカ被膜酸化チタンを得た。

【0062】

製造例2：シリカ被覆酸化チタンの製造

製造例1の酸化チタンの代わりに、一次粒子径の異なる酸化チタン（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化チタンF-4；一次粒子径30 nm）を用いた以外は製造例1と同様にシリカ被膜酸化チタンを得た。

【0063】

製造例3：シリカ被覆酸化チタンの製造

5 L 反応器に脱イオン水420 mL、エタノール（純正化学株式会社製）1930 mL 及び25質量%アンモニア水75 mL（大盛化工社製）を混合し、その中に酸化チタン（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化チタンF-4；一次粒子径30 nm）105 gを分散させ、懸濁液2を調製した。次に、テトラエトキシシラン（ナカライテスク製）44 mL、エタノール135 mLを混合し、溶液2を調製した。

マグネチックスターラーで攪拌している懸濁液2に、溶液2を6時間かけて一定速度で加えた後、12時間熟成した。成膜、熟成は25℃にて行った。その後、固液分離、乾燥は製造例1と同様にして、さらにジェットミルにより粉碎することによりシリカ被膜酸化チタンを得た。

【0064】

製造例4：シリカ被覆酸化亜鉛の製造

50 L 反応器に脱イオン水18.25 L、エタノール（純正化学株式会社製）22.8 L 及び25質量%アンモニア水124 mL（大盛化工社製）を混合し、その中に酸化亜鉛（昭和タイタニウム株式会社製高純度酸化亜鉛UFZ-40；一次粒子径27 nm）1.74 kgを分散させ、懸濁液3を調製した。次に、テトラエトキシシラン（GE東芝シリコン製）1.62 L、エタノール1.26 Lを混合し、溶液3を調製した。

【0065】

攪拌している懸濁液3に、溶液3を9時間かけて一定速度で加えた後、12時間熟成した。成膜、熟成は45℃にて行った。その後、固液分離、乾燥は製造例1と同様にして、さらにジェットミルにより粉碎することによりシリカ被膜酸化亜鉛を得た。

KBr法により、製造例1～4で得られたシリカ被膜酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の透過赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれの金属酸化物粉も1000～1200 c

10

20

30

40

50

$\text{m}^{-1}$ にSi-O-Si伸縮振動由来の吸収が観測され、 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ にC-H伸縮振動由来の吸収は観測されず、生成した被膜はシリカであると同定された。

さらに、一次粒子径、シリカ膜厚、赤外吸収スペクトルの吸収ピーク強度の比I、シリカ膜の屈折率、テトラリン自動酸化法による光触媒活性度を測定した。シリカ被覆酸化チタン及びシリカ被覆酸化亜鉛の物性結果を表1にまとめた。

【0066】

【表1】

表 1

	一次粒子径 nm	膜厚 nm	I 値	屈折率	光触媒活性度 Pa/min
製造例1	90	10	0.5	1.445	3.8
製造例2	30	4	0.5	1.445	4.9
製造例3	30	1	0.4	1.440	4.9
製造例4	27	3	0.45	1.443	3.9

10

【0067】

光透過性の測定（コスモール法）：

製造例2、3のシリカ被覆酸化チタン、及び2種の従来の表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1）を被験物質として、光透過性をコスモール法により測定した。すなわち、被験物質をトリイソステアリン酸ポリグリセリル（コスモール43）に分散させ、1%濃度のスラリーを調製し、このスラリーを厚さ0.1mmの石英セルに入れ、分光光度計（SHIMADZU UV-160）にて光透過率を測定した。その結果を図1にまとめた。

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンは、従来の表面処理酸化チタンに比べて、紫外線領域での遮蔽能が高く、可視光領域で透過性が高い。

【0068】

色素退色速度の測定（サンセットイエロー法）：

製造例1～3で得られたシリカ被覆酸化チタンと各々に該当する2種類の未被覆酸化チタン及び2種類の従来の表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1）、さらには製造例4で得られたシリカ被覆酸化亜鉛と未被覆酸化亜鉛を被験物質としてサンセットイエロー法により色素退色速度を測定した。

すなわち、化粧品用の色素であるサンセットイエローFCF（和光純薬株式会社製）を9.8質量%グリセリンに色素濃度が0.02質量%となるように溶解した。被験物質を0.067質量%となるように分散させ、該分散液に紫外線照射（紫外線強度 $1.65 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ）した。光路長1mmでサンセットイエローFCFの最大吸収波長である490nmの吸光度を経時的に分光光度計（SHIMADZU UV-160）で測定し、該吸光度減少速度と空試験（酸化チタンまたは酸化亜鉛の添加無し）での吸光度減少速度の差（ $ABS_{490} / \text{hr}$ ）を計算した。色素退色速度の比較結果は表2の通りであった。

【0069】

【表2】

20

30

40

表 2

	色素退色速度 ( $\Delta\text{ABS}_{490}/\text{hr}$ )
製造例 1	0.05
製造例 2	0.02
製造例 3	0.10
製造例 4	0.00
従来 of 表面処理酸化チタン(MT500SA)	0.12
従来 of 表面処理酸化チタン(TTO-S1)	4.19
未被覆酸化チタン(製造例1の原料)	14.30
未被覆酸化チタン(製造例2の原料)	22.88
未被覆酸化亜鉛(製造例4の原料)	8.86

10

## 【0070】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の色素退色速度は、いずれも $0.1(\text{ABS}_{490}/\text{hr})$ 以下であり、未被覆品及び従来 of 表面処理品に比較し、色素の分解が低く抑えられていた。

20

## 【0071】

有機系紫外線吸収剤の分解速度の測定(パラソール法)：

製造例 1 ~ 3 で得られたシリカ被覆酸化チタンと各々に相当する 2 種類の未被覆酸化チタン及び 2 種類の従来 of 表面処理チタニア粉(テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1)、さらには製造例 4 で得られたシリカ被覆酸化亜鉛と未被覆酸化亜鉛を被験物質としてパラソール法により有機系紫外線吸収剤の分解速度を測定した。すなわち、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(パラソール1789)のポリエチレングリコール300溶液(パラソール1789濃度として0.045質量%)に被験物質を分散させ、各々1質量%のスラリーとした。スラリー1.2gをガラス容器に入れ、10時間紫外線照射( $1.65\text{mW}/\text{cm}^2$ )した後、1gを分取し、イソプロピルアルコール2mL、ヘキサン2mL、蒸留水3mLを順次添加した。攪拌してヘキサン相にパラソール1789を抽出し、ヘキサン相の光路長1mmでの吸光度( $340\text{nm}$ )を分光光度計(SHIMADZU UV-160)で測定した。 $340\text{nm}$ の吸光度減少速度と空試験(酸化チタンまたは酸化亜鉛の添加無し)での吸光度減少速度の差( $\text{ABS}_{340}/\text{hr}$ )を求めた。結有機紫外線吸収剤(パラソール1789)分解速度の比較果を表3にまとめた。

30

## 【0072】

## 【表3】

表 3

	分解速度 ( $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{hr}$ )
製造例 1	0.001
製造例 2	0.001
製造例 3	0.017
製造例 4	0.002
従来の表面処理酸化チタン(MT500SA)	0.024
従来 of 表面処理酸化チタン(TTO-S1)	0.044
未被覆酸化チタン(製造例1の原料)	0.120
未被覆酸化チタン(製造例2の原料)	0.175
未被覆酸化亜鉛(製造例4の原料)	0.066

10

## 【0073】

本発明に用いることができるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛のいずれもが0.02 ( $\text{ABS}_{340}/\text{hr}$ ) 以下であり、未被覆品及び従来 of 表面処理品に比べ紫外線吸収剤の分解性が顕著に低かった。

20

## 【0074】

ヒドロキシラジカルの発生量の測定：

抗酸化剤混合物 (L-アスコルビン酸 - 2 - リン酸マグネシウム 50 質量%、L-アスコルビン酸 - 2 - リン酸ナトリウム 50 質量% の混合物) を調製した。製造例 1 のシリカ被覆酸化チタンに前記抗酸化剤混合物を質量比 1 : 1 で混合したもの、製造例 1 のシリカ被覆酸化チタンのみ、及び未被覆酸化チタンのみを各々酸化チタン濃度が同じになるように (0.5 質量%) 水懸濁液とし、DMP O をラジカルトラップ剤として、電子スピン共鳴測定法により光照射下でのヒドロキシラジカル発生量を測定した。この結果ヒドロキシラジカルの発生量は、シリカ被覆酸化チタンに抗酸化剤を混合した場合が最も低く、次いでシリカ被覆酸化チタン単独の場合が低く、未被覆酸化チタンの場合が最も高かった。

30

## 【0075】

粉体動摩擦係数の測定 (ガラス平板法)

製造例 1 ~ 3 で得られたシリカ被覆酸化チタンと各々に相当する 2 種類の未被覆の酸化チタン、及び 2 種類の従来 of 表面処理酸化チタン (テイカ社製 MT500SA 及び石原産業株式会社製 TTO-S1)、さらには製造例 4 で得られたシリカ被覆酸化亜鉛と未被覆酸化亜鉛を被験物質としてガラス平板法により粉体動摩擦係数を測定した。すなわち、100 x 200 mm のガラス板上に被験物質の粉体を  $10\text{ mg}/\text{cm}^2$  となるように分散させ、このガラス板を表面性状測定装置 (HEIDON) の試験台に載せ、荷重  $22.2\text{ g}/\text{cm}^2$ 、移動速度  $200\text{ mm}/\text{分}$  移動距離  $20\text{ mm}$  の条件で動摩擦係数を測定した。粉体動摩擦係数の比較結果を表 4 に示した。

40

## 【0076】

## 【表 4】

表 4

	粉体動摩擦係数
製造例 1	0.441
製造例 2	0.447
製造例 3	0.510
製造例 4	0.490
従来の表面処理酸化チタン(MT500SA)	0.554
従来の表面処理酸化チタン(TTO-S1)	0.685
未被覆酸化チタン(製造例1の原料)	0.584
未被覆酸化チタン(製造例2の原料)	0.641
未被覆酸化亜鉛(製造例4の原料)	0.640

10

## 【0077】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の動摩擦係数のいずれもが0.550以下であり、未被覆品、従来の表面処理品のそれは0.550を超える値を示した。

20

## 【0078】

カルボキシビニルポリマー溶液の粘度変化試験：

当該シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の本発明の化粧料への使用適正を調べるために、カルボキシビニルポリマーの水溶液に酸化チタンまたは酸化亜鉛を分散させ、得られたスラリーの粘度を測定した。すなわち、カルボキシビニルポリマーとして、BFGoodrich製のカーボポールC940を蒸留水に0.133質量%にて溶解させ、これに10%水酸化カリウムを加えてpHを6.5に調製し、これに酸化チタンまたは酸化亜鉛を10質量%で仕込み、ホモミキサ-5000rpm、5分間攪拌して分散させた。試験に供試した酸化チタンまたは酸化亜鉛としては、製造例1～3で得られたシリカ被覆酸化チタンと各々に相当する2種類の未被覆の酸化チタン、及び2種類の従来の表面処理酸化チタン(テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1)、さらには製造例4で得られたシリカ被覆酸化亜鉛と未被覆酸化亜鉛である。得られたスラリーの粘度を25℃、B型粘度計にて経時的に測定した。測定の間保存は暗所、25℃で行った。酸化チタン分散スラリーの粘度変化結果を表5に示した。

30

## 【0079】

## 【表5】

表 5

	スラリー粘度(cps)		
	初期粘度	100時間後	170時間後
酸化チタンまたは酸化亜鉛の添加無し	19800	19300	18500
製造例 1	28300	22000	20000
製造例 2	26500	24300	19500
製造例 3	18500	14250	13500
製造例 4	18500	12000	10800
従来 of 表面処理酸化チタン(MT500SA)	20000	3500	500以下
従来 of 表面処理酸化チタン(TTO-S1)	8500	1600	500以下
未被覆酸化チタン(製造例1の原料)	8750	8000	7500
未被覆酸化チタン(製造例2の原料)	3600	3500	3400
未被覆酸化亜鉛(製造例4の原料)	2100	500以下	500以下

10

## 【 0 0 8 0 】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、カルボキシビニルポリマーとの反応性が無く、ポリマー水溶液の高粘度が時間の経過後も維持されている。これに対して、未被覆品は初期より大幅な粘度低下を引き起こす。

20

また、従来 of 表面処理品は、さらに、カルボキシビニルポリマーの紫外線劣化における酸化チタンの影響を調べるため、前記調製スラリーに紫外線照射 ( $1.65 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、1 hr) し、粘度を同様に測定した。紫外線照射による酸化チタン分散スラリーの粘度変化結果を表 6 に示す。

## 【 0 0 8 1 】

## 【表 6】

表 6

	スラリー粘度(cps)	
	初期粘度	紫外線照射後
酸化チタンの添加無し	19300	13000
製造例 1	28300	27000
製造例 2	26500	25000
製造例 3	18500	16200
従来 of 表面処理酸化チタン(MT500SA)	20000	12700
従来 of 表面処理酸化チタン(TTO-S1)	8500	5000
未被覆酸化チタン(製造例1の原料)	8750	5000
未被覆酸化チタン(製造例2の原料)	3600	2000

30

40

## 【 0 0 8 2 】

本発明に用いられるシリカ被覆酸化チタンは、高い紫外線遮蔽能を有するとともに、光触媒活性が充分抑制されているため、カルボキシビニルポリマーの紫外線劣化を防止し、ポリマー水溶液の高粘度が紫外線照射後も維持されている。これに対して、未被覆の酸化チタン及び従来 of 表面処理酸化チタンは、光触媒活性の抑制が不十分であることによってカルボキシビニルポリマーのゲル構造が変質し、紫外線照射により粘度の著しい低下を引き起こす。

50

## 【 0 0 8 3 】

酸化チタンまたは酸化亜鉛の溶出性金属イオンの測定：

カルボキシビニルポリマーは、金属イオンの影響によりその剤型安定性が劣化する。金属イオンとカルボキシル基の反応によりポリマーの水和度が小さくなり、粘度低下が生じるためである。酸化チタンまたは酸化亜鉛をカルボキシビニルポリマーと併用した場合、イオン溶出に伴い、粘度低下が生じ、剤型安定性が劣化する。金属イオンの中でも、特にカルシウム、マグネシウム等の多価イオンは粘度低下におよぼす影響が大きい。酸化亜鉛の場合は、酸化亜鉛の溶解に伴い溶出する亜鉛イオンも粘度低下に著しい影響をおよぼすことが知られている。

## 【 0 0 8 4 】

そこで、当該シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛の本発明の化粧品への使用適正を調べるために、溶出性金属イオンとしてカルシウムイオン、マグネシウムイオンの含有量を測定した。すなわち、シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を溶出溶液（5 mM 酒石酸、1 mM ジピコリン酸）に適切な濃度で添加し、25 にて超音波24 KHz、10分で分散し、その上清中のイオン量をイオンクロマトグラフィーにて測定する。

## 【 0 0 8 5 】

イオンクロマトグラフィーの条件は、カラムとしてShodex（昭和電工株式会社登録商標）製ICバックYK-421、カラム温度40、溶離液は上記溶出液と同一、溶離液流速1 ml / 分、電導度検出にて行った。試験に供試した酸化チタンまたは酸化亜鉛としては、製造例1～3で得られたシリカ被覆酸化チタンと2種類の従来の表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1）、さらには製造例4で得られたシリカ被覆酸化亜鉛である。酸化チタン及び酸化亜鉛の溶出性金属イオンの比較結果を表7に示す。

## 【 0 0 8 6 】

## 【表7】

表 7

	溶出性金属イオン(ppm)	
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
製造例1	<5	<5
製造例2	<5	<5
製造例3	<5	<5
製造例4	<5	<5
従来の表面処理酸化チタン(MT500SA)	72	83
従来の表面処理酸化チタン(TTO-S1)	16	<5

## 【 0 0 8 7 】

本発明のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛は、溶出性のカルシウムイオン、マグネシウムイオンが極めて少ない。よって、カルボキシポリマーの水和度を低下させることがないため、粘度の維持が可能であることが示唆されている。一方、従来の表面処理酸化チタンは、溶出性のカルシウムイオンまたはマグネシウムイオンを多く含むため、イオンの溶出に伴い、カルボキシビニルポリマーの水和度が小さくなるため、粘度の低下を引き起こした。

## 【 0 0 8 8 】

さらに、当該シリカ被覆酸化亜鉛の本発明の化粧品への使用適正を調べるために、亜鉛イオンの溶出量を測定した。すなわち、シリカ被覆酸化亜鉛及び未被覆酸化亜鉛を各種pH溶液に5質量%にて分散し、25 にて3hr 攪拌した後、分散液を遠心分離沈降法、

その上清中の亜鉛イオン量をICPにて測定した。結果を表8に示す。

【0089】

【表8】

表 8

	溶出亜鉛イオン(ppm)		
	純水	1%NH <sub>3</sub> 溶液	0.01%硝酸溶液
	pH6.4	pH11.4	pH2.5
製造例4	<0.5	20	9.0
未被覆酸化亜鉛	8.0	480	91

10

【0090】

実施例1～4：O/W日焼け止め乳液

【表9】

O/W日焼け止め乳液の処方

水相

精製水	70.8 質量%	
シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛	7.0 質量%	20
1,3-ブチレングリコール	2.0 質量%	
カーボポールC980	0.2 質量%	
トリエタノールアミン	1.0 質量%	

油相

パラメトキシケイ皮酸オクチル	3.0 質量%	
ミリスチン酸イソプロピル	2.0 質量%	
オレイルオレート	4.0 質量%	30
ワセリン	2.0 質量%	
ステアリルアルコール	1.0 質量%	
ステアリン酸	2.0 質量%	
グリセリルモノステアレート	2.0 質量%	
ビタミンEアセテート	適量	
防腐剤	適量	
香料	適量	40

【0091】

調製法：

油相部と水相部をそれぞれ70 に加熱溶解させる。水相部は酸化チタンまたは酸化亜鉛の分散を充分に行うため、水相配合成分の溶解後に酸化チタンまたは酸化亜鉛を加え、ホモキサーで均一に分散し、70 に保つ。水相に油相を加え、ホモキサーを用いて乳化する。乳化後かき混ぜながら35 まで冷却して、下記処方の日焼け止め乳液を得た。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛として、それぞれ製造例1～4で得られた4種類のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いた。上記の日焼け止め乳液について、25 での保存時における剤型安定性を評価したところ、7日間でクリ

50

ーミングは認められず、安定な乳化状態を維持していた。使用性も良好であった。

【0092】

実施例5～8：O/W日焼け止めクリーム

【表10】

O/W日焼け止めクリームの処方

水相

精製水	54.8 質量%	
シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛	5.0 質量%	10
1,3-ブチレングリコール	7.0 質量%	
カーボポールC980	0.2 質量%	
トリエタノールアミン	1.0 質量%	

油相

パラメトキシケイ皮酸オクチル	5.0 質量%	
4-tertブチル-4'- メトキシジベンゾイルメタン	1.0 質量%	20
スクワラン	11.0 質量%	
ワセリン	5.0 質量%	
ステアリルアルコール	3.0 質量%	
ステアリン酸	3.0 質量%	
グリセリルモノステアレート	3.0 質量%	
ポリアクリル酸エチル	1.0 質量%	
酸化防止剤	適量	30
防腐剤	適量	
香料	適量	

【0093】

調製法：

油相部と水相部をそれぞれ70 に加熱溶解させる。水相部は酸化チタンまたは酸化亜鉛の分散を充分に行うため、水相配合成分の溶解後に酸化チタンまたは酸化亜鉛を加え、ホモキサーで均一に分散し、70 に保つ。水相に油相を加え、ホモキサーを用いて乳化する。乳化後かき混ぜながら35 まで冷却して、下記処方の日焼け止め乳液を得た。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛として、それぞれ製造例1～4で得られた4種類のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いた。上記の日焼け止め乳液について、25 での保存時の剤型安定性を評価したところ、7日間でクリーミン

40

グは認められず、安定な乳化状態を維持していた。使用性も良好であった。

【0094】

実施例9～12：化粧水

【表11】

化粧水の処方		
シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛	3.0 質量%	
エチルアルコール	10.0 質量%	
ソルビット	4.0 質量%	
ジプロピレングリコール	6.0 質量%	
ポリエチレングリコール1500	5.0 質量%	
ポリオキシエチレン(20) オレイルアルコールエーテル	0.5 質量%	10
カーボポールC980	0.2 質量%	
ビタミンC誘導体	3.0 質量%	
精製水	42.8 質量%	
緩衝剤	適量	
防腐剤	適量	
香料	適量	20

## 【0095】

## 調製法：

精製水の一部にカーボポールを混合、攪拌し粘性液を作る。精製水の残部に保湿剤、緩衝液などを加えて室温下にて溶解した後、酸化チタンまたは酸化亜鉛を加えホモミキサーにて分散する。これに前述の粘性液を加えホモミキサーにて均一な水溶液を得る。エタノールに防腐剤、界面活性剤、香料を加えアルコール溶液とし、これを前述の水溶液に添加混合して可溶化を行う。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛として、それぞれ製造例1～4で得られた4種類のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いた。上記の化粧水について、25℃での保存時の剤型安定性を評価したところ、7日間で粘度低下は認められず、使用性も良好であった。

30

## 【0096】

実施例13～16：美白エッセンス

## 【表12】

美白エッセンスの処方		
シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛	3.0 質量%	
エチルアルコール	10.0 質量%	
ジプロピレングリコール	5.0 質量%	
ポリエチレングリコール400	5.0 質量%	
ポリオキシエチレンソルビタン モノステアリン酸エステル	0.5 質量%	10
ソルビタンモノオレイン酸エステル	0.5 質量%	
カーボポールC980	0.2 質量%	
水酸化カリウム	0.15 質量%	
プラセンタエキス	0.2 質量%	
オレイルアルコール	0.5 質量%	
ビタミンEアセテート	0.2 質量%	
精製水	73.85 質量%	20
防腐剤	適量	
香料	適量	

## 【0097】

## 調製法：

精製水の一部にカーボポールを混合、攪拌し粘性液を作る。精製水の残部に保湿剤などを加えて室温下にて溶解した後、酸化チタンまたは酸化亜鉛を加えホモミキサーにて分散する。これに前述の粘性液を加えホモミキサーにて均一な水溶液を得る。エタノールに界面活性剤、エモリエント剤、ビタミンEアセテート、香料、防腐剤を順次を溶解し、前述の水相に添加しマイクロエマルジョン化する。最後に一部の精製水に水酸化カリウム溶解し、これを添加攪拌する。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛として、それぞれ製造例1～4で得られた4種類のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いた。上記の美白エッセンスについて、25℃での保存時の安定性を評価したところ、7日間で粘度低下は認められず、使用性も良好であった。

30

## 【0098】

実施例17～20：モイスチャージェル

## 【表13】

## モイスチャージェルの処方

シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛	3.0 質量%	
ジプロピレングリコール	7.0 質量%	
ポリエチレングリコール1500	8.0 質量%	
ポリオキシエチレン(15) オレイルアルコールエーテル	1.0 質量%	
カーボポールC980	0.2 質量%	10
メチルセルロース	0.2 質量%	
水酸化カリウム	0.1 質量%	
精製水	80.5 質量%	
防腐剤	適量	
香料	適量	
キレート剤	適量	20

## 【0099】

## 調製法：

精製水の一部にカーボポールを均一溶解後、ポリエチレングリコール、キレート剤を添加する。さらに酸化チタンまたは酸化亜鉛を加えホモキサーにて分散する。ジプロピレングリコールに界面活性剤を加え50～55℃で加熱溶解し、これに防腐剤、香料を加える。これを先に調製した水相に攪拌しながら加える。最後に一部の精製水に水酸化カリウム溶解し、これを添加攪拌する。シリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛として、それぞれ製造例1～4で得られた4種類のシリカ被覆酸化チタンまたはシリカ被覆酸化亜鉛を用いた。上記のモイスチャージェルについて、25℃における保存時の剤型安定性を評価したところ、7日間で粘度低下は認められず、使用性も良好であった。

30

## 【0100】

## 比較例1～4：

実施例1～4の処方において、シリカ被覆酸化チタンの代わりに、相当する2種類の未被覆酸化チタン、及び2種類の従来の表面処理酸化チタン(テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1)を用いて、O/W日焼け止め乳液を調製した。調製した比較例1～4のO/W日焼け止め乳液について、同様に保存(25℃)における剤型安定性を評価したところ、いずれもが7日間後にはクリーミングを引き起こしており、使用性も悪化した。

40

## 【0101】

## 比較例5～8：

実施例5～8の処方において、シリカ被覆酸化チタンの代わりに、相当する2種類の未被覆酸化チタン、及び2種類の従来の表面処理酸化チタン(テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TTO-S1)を用いて、O/W日焼け止めクリームを調製した。調製した比較例5～8のO/W日焼け止めクリームについて、同様に保存(25℃)における剤型安定性を評価したところ、いずれもが7日間後にはクリーミングを引き起こしており、使用性も悪化した。

## 【0102】

## 比較例9～12：

実施例9～12の処方において、シリカ被覆酸化チタンの代わりに、相当する2種類の

50

未被覆酸化チタン、及び2種類の従来 of 表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製TT0-S1）を用いて、化粧水を調製した。調製した比較例9～12の化粧水について、同様に保存（25℃）における剤型安定性を評価したところ、いずれもが7日間後には粘度低下を引き起こしており、使用性も悪化した。

【0103】

比較例13～16：

実施例13～16の処方において、シリカ被覆酸化チタンの代わりに、相当する2種類の未被覆酸化チタン、及び2種類の従来 of 表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製株式会社製TT0-S1）を用いて、美白エッセンスを調製した。調製した比較例13～16の美白エッセンスについて、同様に保存（25℃）における剤型安定性を評価したところ、いずれもが7日間後には粘度低下を引き起こしており、使用性も悪化した。

10

【0104】

比較例17～20：

実施例17～20の処方において、シリカ被覆酸化チタンの代わりに、相当する2種類の未被覆酸化チタン、及び2種類の従来 of 表面処理酸化チタン（テイカ社製MT500SA及び石原産業株式会社製株式会社製TT0-S1）を用いて、モイスチャージェルを調製した。調製した比較例17～20のモイスチャージェルについて、同様に保存（25℃）における剤型安定性を評価したところ、いずれもが7日間後には粘度低下を引き起こしており、使用性も悪化した。

20

【0105】

【産業上の利用可能性】

本発明のシリカ、アルミナ、またはアルミナとシリカにより被覆された酸化チタンあるいは酸化亜鉛と側鎖にカルボキシル基を有する増粘性ポリマーを含有する化粧料は、ポリマーの増粘によるエマルジョン安定性を長期に維持することが可能であり、剤型安定性を有する紫外線防御化粧料等に幅広く好適に用いられる。

【0106】

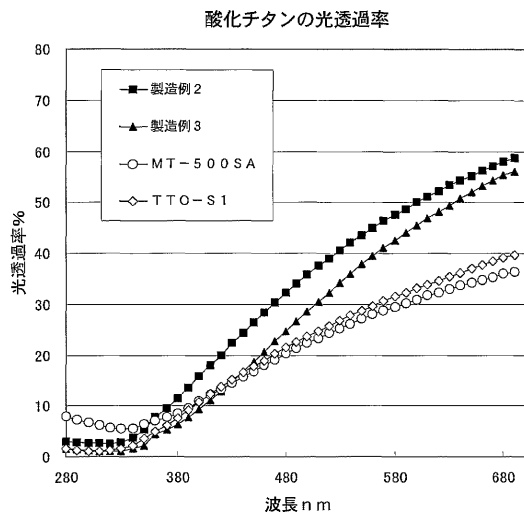
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造例2及び3で製造したシリカ被覆酸化チタン及び従来 of 表面処理酸化チタン2種について、コスモール法により濃度1質量%のスラリーとして、0.1mmの石英セルで分光光度計で測定した光透過率を示すグラフである。

30

【 図 1 】

図 1



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
A 6 1 Q 19/00 (2006.01) A 6 1 Q 19/00

(72)発明者 高間 道裕  
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内

審査官 松本 直子

(56)参考文献 国際公開第98/047476(WO, A1)  
特開平11-193354(JP, A)  
特開平04-045835(JP, A)  
特開平11-217219(JP, A)  
特開平11-302015(JP, A)  
特開平10-130021(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A61K 8/00- 8/99  
A61Q 1/00- 99/00  
JSTPlus(JDreamII)  
JMEDPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)