

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6433802号
(P6433802)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F 1

A 6 1 K	8/27	(2006. 01)	A 6 1 K	8/27
A 6 1 K	8/25	(2006. 01)	A 6 1 K	8/25
A 6 1 K	8/29	(2006. 01)	A 6 1 K	8/29
A 6 1 K	8/19	(2006. 01)	A 6 1 K	8/19
A 6 1 K	8/06	(2006. 01)	A 6 1 K	8/06

請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-20952 (P2015-20952)
 (22) 出願日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)
 (65) 公開番号 特開2016-141671 (P2016-141671A)
 (43) 公開日 平成28年8月8日 (2016. 8. 8)
 審査請求日 平成29年9月21日 (2017. 9. 21)

(73) 特許権者 000135324
 株式会社ノエビア
 兵庫県神戸市中央区港島中町6丁目13番
 地の1
 (72) 発明者 石川 博文
 滋賀県東近江市岡田町112-1 株式会
 社ノエビア内
 (72) 発明者 松本 尚樹
 滋賀県東近江市岡田町112-1 株式会
 社ノエビア内
 審査官 松元 麻紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油中水乳化型紫外線防御用化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 微粒子酸化亜鉛 100 質量部に対しシリカを 1 ~ 4 質量部被覆した後、疎水化処理した表面改質微粒子酸化亜鉛と、

(B) 微粒子酸化チタンと、

(C) 有機変性粘土鉱物と、

を含有する油中水乳化型紫外線防御用化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油中水乳化型紫外線防御用化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線防御用化粧料においては、化粧持ちの観点から、油中水タイプの乳化化粧料が好ましく用いられている。さらに、UVAとUVBの両方を防御するために微粒子酸化亜鉛と微粒子酸化チタンを併用することが一般的であり、特許文献1には、有機変性粘土鉱物と、微粒子酸化チタンと微粒子酸化亜鉛を併用した油中水型乳化組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 3 7 2 3 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 に記載された油中水型乳化組成物は、常温では経時安定性が良好なものが得られていたが、5 0 で長期間保存すると経時で粘度の上昇が認められ、保存安定性に欠ける欠点があった。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記欠点を解決し、保存安定性の良好な、微粒子酸化亜鉛と微粒子酸化チタンを配合した油中水乳化型紫外線防御用化粧料を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は、

(A) 微粒子酸化亜鉛 1 0 0 質量部に対しシリカを 1 ~ 4 質量部被覆した後、疎水化処理した表面改質微粒子酸化亜鉛と、

(B) 微粒子酸化チタンと、

(C) 有機変性粘土鉱物と、

を含有する油中水乳化型紫外線防御用化粧料を提供する。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の油中水中油型乳化組成物は、酸化亜鉛と酸化チタンを併用しても、経時での粘度上昇が認められず、安定性が良好であるという効果を発揮する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

以下本発明を実施するための形態を説明する。

【 0 0 0 9 】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料は、

(A) 微粒子酸化亜鉛 1 0 0 質量部に対しシリカを 1 ~ 4 質量部被覆した後、疎水化処理した表面改質微粒子酸化亜鉛と、

30

(B) 微粒子酸化チタンと、

(C) 有機変性粘土鉱物と、

を必須成分として含有する。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る油中水乳化型紫外線防御用化粧料に配合する (A) 微粒子酸化亜鉛 1 0 0 質量部に対しシリカを 1 ~ 4 質量部被覆した後、疎水化処理した表面改質微粒子酸化亜鉛は、微粒子酸化亜鉛の表面に、微粒子酸化亜鉛 1 0 0 質量部に対しシリカを 1 ~ 4 質量部被覆した複合粉体を、さらに疎水化処理剤で表面処理して得られたものである。

【 0 0 1 1 】

微粒子酸化亜鉛は、紫外線遮蔽効果と使用感の観点より、平均粒子径が 0 . 0 1 ~ 0 . 1 μm が好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 μm がさらに好ましい。シリカ被覆微粒子酸化亜鉛は、微粒子酸化亜鉛の表面にシリカ被覆層を定法により均一に形成することによって得ることができる。具体的には、例えば微粒子酸化亜鉛を、水溶液中で、サンドグライNDERミル等を用いて、高度の分散状態を保ったまま、ケイ酸ナトリウムを添加、中和して、微粒子酸化亜鉛の粒子表面に、シリカを均一に被覆する。また微粒子酸化亜鉛を有機溶媒中で高度に分散させた後、アルコキシシランを用いてシリカを均一に被覆する。本発明に用いるシリカ被覆微粒子酸化亜鉛の製法はこれらに限定されるものではなく、他の製法を用いても製造することができる。

40

【 0 0 1 2 】

微粒子酸化亜鉛におけるシリカの被覆量は、微粒子酸化亜鉛 1 0 0 質量部に対し、シリ

50

力が1～4質量部の範囲となるように被覆する。1質量部未満の被覆では微粒子酸化亜鉛の表面にシリカが被覆されていない部分が残存する場合がある。4質量部を超えて被覆すると、保存安定性が低下し、経時で粘度低下が認められる場合がある。

【0013】

本発明においては、シリカ被覆微粒子酸化亜鉛をさらに疎水化処理剤によって表面を被覆することにより、疎水化処理されたシリカ被覆微粒子酸化亜鉛を得ることができる。

【0014】

疎水化処理剤としては、例えば、種々のトリアルキルシリル化剤、トリアルコキシアルキルシリル化剤、ハイドロゲンジメチコン、ジメチコン、メチコン、高粘度シリコーン、架橋型シリコーン、フッ素変性シリコーン、アクリルーシリコーングラフト共重合体、シリコーン樹脂等のシリコーン化合物、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤等の界面活性剤、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸、ポリイソブチレン、ワックス、高級脂肪酸、高級アルコール等の油剤、N-アシルアミノ酸等のアミノ酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸及びこの塩、パーフルオロポリエーテル、フルオロアルコキシシラン、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びこの塩、パーフルオロアルキルシラン等のフッ素化合物、ポリビニルピロリドン-ヘキサデセンのコポリマー等のポリビニルピロリドン変性ポリマー化合物等が挙げられる。

【0015】

この中でも、肌への付着性・密着性、化粧持ちの点においてシリコーン化合物で処理されているものが好ましい。シリコーン化合物としては、具体的には、ハイドロゲンジメチコン、ジメチコン、メチコン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルジメチコン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルヘキシルジメチコン、(アクリレート/アクリル酸トリデシル/メタクリル酸トリエトキシシリルプロピル/メタクリル酸ジメチコン)コポリマー、トリエトキシカプリルシランが挙げられ、これらの一種又は二種以上用いることができる。

【0016】

疎水化処理剤を前記粉体に処理する方法は通常公知の方法が用いられ、特に限定されるものではないが、例えば、溶媒を用いた湿式法、気相中で処理する乾式法等を用いることができる。例えば、処理剤と、イソプロピルアルコール等の揮発性有機溶媒の混合溶液を体質粉末に添加し、ヘンシェルミキサー等の混合機で均一に攪拌し、加熱工程で溶媒除去することにより得ることができる。

【0017】

また、疎水化処理剤とシリカ被覆微粒子酸化亜鉛との処理比は、特に限定されないが、肌への付着性・密着性、化粧持ちの点において質量比として、0.05～30:99.95～70が好ましく、更に、0.1～20:99.9～80が好ましい。

【0018】

疎水化処理されたシリカ被覆微粒子酸化亜鉛は、要求されるSPF値や、併用する紫外線遮蔽剤の配合量に応じて適宜配合され、その配合量は特に限定されるものではないが、油中水乳化型紫外線防御用化粧料全量に対し、0.1～15質量%、好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは3～10質量%配合することができる。0.1質量%未満の配合では十分な紫外線防御効果が得られない場合がある。15質量%を超えて配合すると、塗布時にかさつき感を感じたり、白さが目立つ傾向が認められる場合がある。

【0019】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料に配合する微粒子酸化チタンは、化粧料に配合し得る微粒子酸化チタンであれば特に限定されない。微粒子酸化チタンの粒子径としては、例えば、一次粒子の平均粒径が100nm以下、さらには80nm以下のものが好ましく用いられる。

【0020】

微粒子酸化チタンはそのままでは親水性の性質が強く、外油相に安定に分散させることが困難である。そのため微粒子酸化チタンの表面を疎水化処理した疎水化処理微粒子酸化チタンを用いることが好ましい。

【0021】

微粒子酸化チタンの疎水化処理は、例えば、アルミニウムステアレートやジンクミリスレートなどによる脂肪酸石鹸処理、キャンドリラロウやカルナバロウなどによるワックス処理、メチルポリシロキサン、環状シリコンオイルなどによるシリコン処理、パルミチン酸デキストリンなどによる脂肪酸デキストリン処理、ミリスチン酸、ステアリン酸などによる脂肪酸処理などが挙げられる。本発明においては、アルミニウムステアレートやジンクミリスレートなどによる脂肪酸石鹸処理を用いることが、経時での分散安定性向上の点から好ましい。

10

【0022】

微粒子酸化チタンの配合量は、併用する微粒子酸化亜鉛の配合量や、求められる紫外線防御効果により異なるが、油中水乳化型紫外線防御用化粧料全量に対し、3～20質量%、特に5～15質量%が好ましい。3質量%未満の配合では、有効な紫外線防御効果が得られない場合がある。20質量%を超えて配合すると、白浮きの原因となったり、使用時の伸びなど使用性が低下する場合がある。

【0023】

また、本発明に配合する微粒子酸化チタンは、予め油性成分に分散させた状態で油中水乳化型紫外線防御用化粧料に配合することが好ましい。油性成分に分散させる方法としては、例えば、シリコン油に界面活性剤を溶解し、これに疎水化処理微粒子酸化チタンを添加して、強力な機械的せん断力により分散させればよい。分散処理としては、例えば、メディア径が0.3mm以下のジルコニアビーズを使用したペイントシェーカー処理やビーズミル処理などにより行うことができる。ディスパーやホモキサーなどの通常の乳化分散機で調製した場合は本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

20

【0024】

分散させる油性成分としては、炭化水素油、シリコン油、エステル油等が挙げられ、使用感の点からシリコン油を用いることが好ましい。

【0025】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料に配合する有機変性粘土鉱物としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト等のモンモリロナイト群粘土鉱物、パーミキュライト、ベントナイトといった粘土鉱物を、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム等の第4級アンモニウム化合物で処理したものをを用いることができる。

30

【0026】

たとえば、ジステアルジモニウムヘクトライト、ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト、ジメチルジステアリルアンモニウムベントナイト、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト等が挙げられる。これらの1種または2種以上の組み合わせを適宜選択して用いることができる。

【0027】

有機変性粘土鉱物の配合量は、特に限定はされないが、安定性の観点から、油中水乳化型紫外線防御用化粧料全量に対し、0.1質量%～5質量%が好ましく、0.1質量%～3質量%がより好ましい。

40

【0028】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料は水溶性無機塩を配合することができる。水溶性無機塩としては、化粧料に配合し得るものであれば特に限定されないが、塩化ナトリウムを用いることが、乳化安定性向上の点から好ましい。水溶性無機塩の配合量は、特に限定はされないが、安定性の観点から、油中水乳化型紫外線防御用化粧料全量に対し、0.1質量%～5質量%が好ましく、0.1質量%～3質量%がより好ましい。

【0029】

50

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料は、疎水化処理されたシリカ被覆微粒子酸化亜鉛と微粒子酸化チタンを併用して用いることにより、十分な紫外線防御効果を得ることができるため、有機紫外線吸収剤を配合しない紫外線防御用化粧料として特に有用である。

【0030】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料は、必要に応じて有機紫外線吸収剤を含有することも可能である。かかる有機紫外線吸収剤としては化粧料に配合し得る有機紫外線吸収剤であれば特に限定されない。例えば、パラアミノ安息香酸（PABA）誘導体、ケイ皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、サリチル酸誘導体などがある。

【0031】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料の調製方法は、特に限定されず、通常の油中水乳化型化粧料を調製する方法により調製することができる。例えば、微粒子酸化チタンを予め油性成分に分散させたものを、他の油性成分、疎水化処理されたシリカ被覆微粒子酸化亜鉛と混合し均質に分散させた後、予め混合溶解した水性成分を添加して乳化することにより調製することができる。

【0032】

本願発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料には、上述の必須成分、任意成分の他に、必要に応じて通常化粧料に配合される、水性成分、保湿剤、色素、界面活性剤、増粘剤、美容成分、香料、高分子物質、防菌防霉剤、アルコール類、粉体、生体由来成分等を適宜配合することができる。

【0033】

本発明の油中水乳化型紫外線防御用化粧料は、例えば、ローション剤、乳剤、軟膏の剤型で用いることができる。

【実施例】

【0034】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これにより本発明の範囲が限定されるものではない。なお、配合量は特に断りのない限り質量％である。

【0035】

まず、調製した油中水乳化型紫外線防御用化粧料の評価方法を説明する。

【0036】

[調製直後の乳化状態]

調製直後の乳化状態を観察し、良好なものを「○」、分離などが認められ良好でないものを「×」として評価した。

【0037】

[粘度測定]

保管した化粧料の温度を25℃に順化させた後、BH型粘度計4号ローター、6rpm、60秒条件下粘度の測定を行った。

【0038】

以下に示す処方にて、本発明の実施例並びに比較例となる油中水乳化型紫外線防御用化粧料を調製した。実施例並びに比較例は、油性成分に粉体を分散させた後、水性成分を添加して乳化することにより調製した。

【0039】

10

20

30

40

【表 1】

成分	実施例	比較例	
	1	1	2
シクロメチコン	15	←	←
ジステアリルジモニウムヘクトライト	0.5	←	—
ベントナイト		—	0.5
ジメチコン	8	←	←
ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	1.5	←	←
ビーズミル分散液(注1)	25	←	←
疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛(注2)	5	—	5
5%ハイドロゲンジメチコン処理微粒子酸化亜鉛	—	5	
精製水	100あわせ		
塩化ナトリウム	1	←	1
グリセリン	7	←	7
調製直後の乳化状態	○	○	×

10

【0040】

20

注1：ビーズミル分散液は、平均粒子径0.02μmの微粒子酸化チタンを5質量%のアルミニウムステアレートで被覆したものを9質量部に、ジメチコンコポリオール2質量部、ジメチコン12質量部を添加し、ビーズミルを用いて混合したものを用いた。

【0041】

注2：疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛は、平均粒子径0.02μmの微粒子酸化亜鉛100質量部の表面を、3質量部のシリカで被覆した後、5質量部のハイドロゲンジメチコンで処理することにより疎水化したものを用いた。

【0042】

表1に示した通り、本願発明の実施例1及び比較例1は、調製直後の乳化状態が良好であった。これに対し、有機変性していない粘土鉱物であるベントナイトを用いた比較例2は、乳化そのものが困難であり、乳化物を得ることができなかった。

30

【0043】

調製直後の乳化状態が良好であった実施例1と比較例1を、50℃恒温槽に保管して、3週間後、1カ月後、4カ月後の粘度を測定した。なお、初期粘度は、調製後24時間25℃に保管した化粧料を用いて測定した値を初期粘度とした。

【0044】

【表 2】

単位(cPs)	実施例1	比較例1
初期粘度	24000	23800
3週間後	29500	51200
1カ月後	29300	68400
4か月	29500	10万以上

40

【0045】

表2に示した通り、シリカで被覆していない微粒子酸化亜鉛を用いた比較例1においては、50℃で保管することにより、経時で粘度上昇が認められ、4カ月後には測定不能になるくらい硬くなっていた。これに対し本願発明の実施例1は、3週間後には若干の粘度上昇が認められるが、それ以降は急激な粘度上昇は認められず、粘度安定性が良好であった。

50

【 0 0 4 6 】

次に、シリカ被覆率による、保存安定性への影響を、比較例 3、比較例 4 を用いて検討した。なお実施例 1 は、表 1 に示した実施例 1 である。

【 0 0 4 7 】

【表 3】

成分	実施例1	比較例	
	1	3	4
シクロメチコン	15	←	←
ジステアリルジモニウムヘクトライト	0.5	←	—
ジメチコン	8	←	←
ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	1.5	←	←
ビーズミル分散液(注1)	25	←	←
疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛(注2)	5	—	—
疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛(注3)	—	5	—
疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛(注4)	—	—	5
精製水	100あわせ		
塩化ナトリウム	1	←	←
グリセリン	7	←	←
初期粘度	24000	26000	25000
3カ月後	25000	16500	20500

10

20

【 0 0 4 8 】

注 3：疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛は、平均粒子径 0.02 μm の微粒子酸化亜鉛 100 質量部の表面を、10 質量部のシリカで被覆した後、5 質量部のハイドロゲンジメチコンで処理することにより疎水化したものを用いた。

注 4：疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛は、平均粒子径 0.02 μm の微粒子酸化亜鉛 100 質量部の表面を、19 質量部のシリカで被覆した後、5 質量部のハイドロゲンジメチコンで処理することにより疎水化したものを用いた。

30

【 0 0 4 9 】

表 3 に示した通り、本発明の実施例は粘度変化がほとんど認められず保存安定性が良好であった。これに対し、シリカの被覆量が微粒子酸化亜鉛 100 質量部に対し 4 質量部を超える 10 質量部で処理した比較例 3、同 19 質量部で処理した比較例 4 においては、経時で粘度の低下が認められ、保存安定性に課題を有していた。

【 0 0 5 0 】

【表 4】

成分	実施例	
	2	3
シクロペンタシロキサン	20.85	20.85
ジステアルジモニウムヘクトライト	0.6	0.6
ベヘン酸／エイコサン二酸／グリセリル	0.6	0.3
ジメチコン	2	2
ネオペンタン酸イソステアリル	6	6
シリル化シリカ	0.6	0.6
ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマー	0.6	0.6
ビーズミル分散液(注1)	6	6
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	7.5	7.5
PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	2	2
疎水化処理シリカ被覆微粒子酸化亜鉛(注2)	15	15
ポリメチルシルセスキオキサン	2	2
香料	適量	適量
フェノキシエタノール	0.2	0.2
1,3-ブチレングリコール	5	5
濃グリセリン	2	2
塩化ナトリウム	0.8	0.8
精製水(up to 100)	残余	残余

10

20

【0051】

表4に本願発明に係る他の実施例を示した。実施例2、3においても50 6カ月保管品に急激な粘度上昇は認められず、良好な保存安定性を示した。

フロントページの続き

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

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 0 1 6 6 0 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 9 7 9 3 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 4 0 9 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
A 6 1 K 8 / 2 7
A 6 1 K 8 / 0 6
A 6 1 K 8 / 1 9
A 6 1 K 8 / 2 5
A 6 1 K 8 / 2 9
A 6 1 Q 1 7 / 0 4