

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188319 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/73 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016561

(22) 国際出願日: 2017年4月26日(26.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-091247 2016年4月28日(28.04.2016) JP
特願 2016-256835 2016年12月28日(28.12.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座七丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 香取 崇広 (KATORI, Takahiro); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 八巻 悟史 (YAMAKI, Satoshi); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 原田 太一

(HARADA, Taichi); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 松田 崇志 (MATSUDA, Takashi); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 渡辺 百合香 (WATANABE, Yurika); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 石田 佳保里 (ISHIDA, Kahori); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 内田直人 (UCHIDA, Naoto); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1-37-4 友田三和ビル302 ウインググリーン特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: OIL-IN-WATER-TYPE EMULSION COSMETIC

(54) 発明の名称: 水中油型乳化化粧料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an oil-in-water-type emulsion cosmetic which contains powder in the internal oil phase thereof, wherein the oil-in-water-type emulsion cosmetic has improved resistance to water and unprecedented breakthrough characteristics such that the protective effects against ultraviolet radiation increase more after the cosmetic comes into contact with water, sweat, etc than immediately after application, as well as an excellent sensation upon application and excellent washability. The present invention pertains to an oil-in-water-type emulsion cosmetic which contains (A) an ultraviolet absorbing agent, (B) an oil phase thickener, (C) a hydrophobization treatment powder, (D) a non-ionic surfactant and/or core-corona type microgel, and (E) a non-volatile oil content (including the (A) ultraviolet absorbing agent), and which is characterized in that the ratio of the combined amount of (B) oil phase thickener and (C) hydrophobization treatment powder to the amount of (E) non-volatile oil content $[(B) + (C)]/(E)$ is 0.2 to 20.

(57) 要約: 本発明は、内油相中に粉末を配合した水中油型乳化化粧料において、耐水性を向上させ、水や汗等との接触により塗布した直後よりも紫外線防御効果等が向上するという従来にない画期的な特性を有し、なおかつ使用感や洗浄性にも優れた化粧料を提供することを目的とする。本発明は、(A) 紫外線吸収剤、(B) 油相増粘剤、(C) 疎水化処理粉末、(D) 非イオン性界面活性剤及び/又はコア-コロナ型ミクロゲル、及び(E) 非揮発性油分(前記(A) 紫外線吸収剤を含む)を含有し、前記(E) 非揮発性液状油分の配合量に対する(B) 油相増粘剤と(C) 疎水化処理粉末の合計配合量の比率 $[(B) + (C)] / (E)$ が0.2~2.0であることを特徴とする、水中油型乳化化粧料に関する。

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：水中油型乳化化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型乳化化粧料に関する。さらに詳しくは、内水相に粉末を配合した水中油型乳化化粧料であって、耐水性に優れ、水や汗等と接触することにより塗布直後よりも紫外線防御効果等が向上するという従来にない特性を有する水中油型乳化化粧料に関する。

背景技術

[0002] 紫外線の害から皮膚を守ることはスキンケア、ボディケアにおける重要な課題の一つであり、紫外線が皮膚に与える悪影響を最小限に抑えるために種々のUVケア化粧料が開発されている。UVケア化粧料の1種である日焼け止め化粧料（サンスクリーン化粧料）は、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤を配合することによりUVAおよびUVBの皮膚への到達を遮り、紫外線の害から皮膚を守る（非特許文献1）。最近では夏のプールや海での水浴や冬のスキーなどの野外活動における過酷な紫外線条件に限らず、日常生活においても紫外線から皮膚を守ることが重要であると考えられており、通常のスキンケア化粧品でも紫外線防御効果を有するものが望まれている。

[0003] 日焼け止め化粧料の剤型としては乳化形態の製剤が多く用いられており、乳化の不安定性が紫外線防御能の低下を招くことがあった。特許文献1では、炭素数14～24の遊離脂肪酸を配合することにより保存安定性を改善し、長期保存による紫外線防御能の低下を抑制したことが記載されている。しかし、たとえ使用直前まで紫外線防御能が維持されていたとしても、皮膚に塗布した日焼け止め化粧料が水や汗と接触すると、塗布した化粧料から紫外線吸収剤や紫外線散乱剤が流出し、紫外線防御効果が低下することが避けられないと考えられていた。

[0004] 水中油型乳化物は、みずみずしい使用感触が得られることから日焼け止め化粧料としても広く用いられている。しかしながら、水中油型乳化化粧料は

油中水型に比較して耐水性に劣ることが多く、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤の流出による紫外線防御能の低下が起こりやすい。また、内油相に紫外線散乱剤等の粉末を配合した水中油型乳化化粧料は特に耐水性に劣ることが知られており、高い紫外線防御能を得るために粉末配合量を増加させると、その分散媒である油分を多配合する必要性が生じ、その結果べたついた使用感を与えるという問題もあった。

[0005] 水中油型乳化化粧料において、皮膜剤を配合することによって耐水性を向上させる（特許文献2）といった試みもなされている。しかし、皮膚に塗布した化粧料は、皮膚から分泌される汗や海水といった外部環境からの水分など、塗膜の内外から種々の水分に曝されるため、耐水性を付与するための樹脂や被膜剤を高配合しても、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤の流出を完全に阻止することは難しかった。また、紫外線吸収剤等の流出を完全に阻止できた場合であっても、得られる紫外線防御効果は塗布直後を上回ることはないと考えられていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2015-30723号公報

特許文献2：特開2004-91377号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：「新化粧品学」第2版、光井武夫編、2001年、南山堂発行、第497～504頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、強力な紫外線防御効果を持つ水中油型乳化日焼け止め化粧料を開発する研究過程において、水や汗等との接触により、紫外線防御効果が低下せず、逆に効果が向上するという現象を初めて見出したことに基づく。本発明が目的とする水中油型乳化化粧料は、水分と接触することにより紫外線

防御効果等が向上するという従来にない新規で革新的な特性を有する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、内油相に粉末を配合した水中油型乳化化粧料において、油相増粘剤を配合し、なおかつ前記油相増粘剤と疎水化処理粉末の合計配合量と非揮発性油分の配合量との比率を特定範囲内に調整することにより、耐水性及び安定性が向上するとともに、前記の新規で革新的な特性が発揮されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明は、

- (A) 紫外線吸収剤、
- (B) 油相増粘剤、
- (C) 疎水化処理粉末、
- (D) 非イオン性界面活性剤及び／又はコアーコロナ型マイクロゲル、及び
- (E) 非揮発性液状油分（前記（A）紫外線吸収剤を含む）、を含有し、
- (E) 非揮発性液状油分の配合量に対する（B）油相増粘剤と（C）疎水化処理粉末の合計配合量の比率（ $[(B) + (C)] / (E)$ ）が0.2～2.0であることを特徴とする、水中油型乳化化粧料を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明は、上記構成とすることにより、水や汗等と接触した後の紫外線防御効果が、化粧料を肌に塗布した直後よりも顕著に向上する。即ち、本発明に係る水中油型乳化化粧料は、従来の水中油型乳化化粧料において効果劣化の原因とされていた水分等との接触により紫外線防御効果等が向上するという、従来の常識とは正反対の特性を有する革新的な日焼け止め化粧料である。また、水と接触することで化粧塗膜が均一化されるため、化粧料を塗布した肌の光学特性が素肌に近くなり、透明感が増してきれいに感じられるという美的効果も発揮する。

[0012] さらに、本発明の水中油型乳化化粧料は、安定性に優れ、被膜剤等を高配合しなくても化粧塗膜の耐水性が向上する。従って、被膜感がなく、使用時

(適用時)の伸びが良く、汎用の洗浄料や石鹼で簡単に落とすことも可能である。即ち、本発明は、特異な紫外線防御効果及び美的効果に加えて、使用性及び洗浄性にも優れた水中油型乳化化粧料を提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 上記の通り、本発明の水中油型乳化化粧料は、(A)紫外線吸収剤、(B)油相増粘剤、(C)疎水化処理粉末、(D)非イオン性界面活性剤及び／又はコアーコロナ型マイクロゲル、及び(E)非揮発性液状油分を含有している。以下に、本発明の一態様である水中油型乳化日焼け止め化粧料を例に挙げて詳述する。

[0014] (A)紫外線吸収剤

本発明に係る水中油型乳化化粧料に配合される(A)紫外線吸収剤(以下、単に「成分A」と称する場合がある)は、従来から日焼け止め化粧料に通常配合される紫外線吸収剤から選択される少なくとも一種とすることができる。

[0015] 本発明で用いられる紫外線吸収剤(成分A)は、特に限定されるものではないが、具体例としては、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、2,4-ビス-〔4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ〕-フェニル-6-(4-メトキシフェニル)1,3,5-トリアジン、オクトクリレン、ジメチコジエチルベンザルマロネート、ポリシリコン-15、t-ブチルメトキシジベンゾイルメタン、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、オキシベンゾン-3、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、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、ホモサレート、サリチル酸エチルヘキシル等の有機紫外線吸収剤を挙げることができる。

[0016] 本発明の水中油型乳化化粧料における紫外線吸収剤(成分A)の配合量は、日焼け止め化粧料の場合は、化粧料全量に対して1質量%以上、より好ましくは1~40質量%、さらに好ましくは2~30質量%である。一方、本

発明における紫外線吸収剤（成分 A）は非揮発性液状油分（成分 E）の一部（又は全部）を構成するものでもある。例えば、紫外線吸収剤以外の非揮発性液状油分を配合することによって内油相中に安定に維持される紫外線散乱剤で十分な紫外線防御能が確保できる場合には、紫外線吸収剤の配合量を 6 質量%未満、例えば、5 質量%以下、3 質量%以下、あるいは 2 質量%以下とすることも可能である。

[0017] （B）油相増粘剤

（B）油相増粘剤（以下、単に「成分 B」と称する場合がある）は、油相の粘度を調整することができる物質であり、例えば、デキストリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、固形又は半固形の炭化水素油、有機変性粘土鉱物、あるいは脂肪酸又はその塩等が好ましく、これらから選択される二種以上を配合するのが特に好ましい。

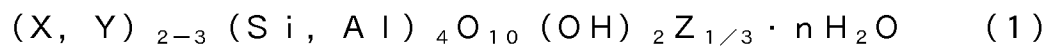
[0018] デキストリン脂肪酸エステルは、デキストリンまたは還元デキストリンと高級脂肪酸とのエステルであり、化粧品に一般的に使用されているものであれば特に制限されず使用することができる。デキストリンまたは還元デキストリンは平均糖重合度が 3～100 のものを用いるのが好ましい。また、デキストリン脂肪酸エステルの構成脂肪酸としては、炭素数 8～22 の飽和脂肪酸を用いるのが好ましい。具体的には、パルミチン酸デキストリン、オレイン酸デキストリン、ステアリン酸デキストリン、ミリスチン酸デキストリン、（パルミチン酸／2-エチルヘキサン酸）デキストリン等を挙げることができる。

[0019] シヨ糖脂肪酸エステルは、その脂肪酸が直鎖状あるいは分岐鎖状の、飽和あるいは不飽和の、炭素数 12 から 22 のものを好ましく用いることができる。具体的には、シヨ糖カプリル酸エステル、シヨ糖カプリン酸エステル、シヨ糖ラウリン酸エステル、シヨ糖ミリスチン酸エステル、シヨ糖パルミチン酸エステル、シヨ糖ステアリン酸エステル、シヨ糖オレイン酸エステル、シヨ糖エルカ酸エステル等を挙げることができる。

[0020] 固形又は半固形の炭化水素油は、常温（25℃）で固形又は半固形の炭化

水素であり、具体例として、ワセリン、水添パーム油、水添ヒマシ油（カスターワックス）、パーム核硬化油、硬化ヒマシ油、水添ピーナッツ（落花生）油、水添ナタネ種子油、水添ツバキ油、水添大豆油、水添オリーブ油、水添マカダミアナッツ油、水添ヒマワリ油、水添小麦胚芽油、水添米胚芽油、水添米ヌカ油、水添綿実油、水添アボカド油、ロウ類等を挙げることができる。

[0021] 有機変性粘土鉱物は、三層構造を有するコロイド性含水ケイ酸アルミニウム的一种で、下記一般式（１）で表される粘土鉱物を第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で変性したものが代表的である。



（但し、 $X = Al, Fe(III), Mn(III), Cr(III)$ 、 $Y = Mg, Fe(II), Ni, Zn, Li$ 、 $Z = K, Na, Ca$ ）

[0022] 具体例として、ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト（ジステアルジモニウムヘクトライト）、ジメチルアルキルアンモニウムヘクトライト、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、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム処理ケイ酸アルミニウムマグネシウム等が挙げられる。市販品としては、ベントン２７（ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド処理ヘクトライト：エレメンティスジャパン社製）およびベントン３８（ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド処理ヘクトライト：エレメンティスジャパン社製）が好ましい。

[0023] 脂肪酸は、常温で固形のものを使用することができ、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等を挙げることができる。また、脂肪酸の塩としては、これら脂肪酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩等を挙げることができる。

[0024] (C) 疎水化処理粉末

本発明における粉末（以下、単に「成分Ｃとも称する場合がある」は、従来の日焼け止め化粧料等において紫外線散乱剤、使用性粉末、色材として配合されている粉末であって、表面疎水化処理した粉末を含む。紫外線散乱剤

は、特に限定されるものではないが、好ましくは微粒子状の金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化タングステン等の粉末を挙げることができる。使用性粉末、色材としては、例えばタルク、雲母チタン等があげられる。

[0025] 表面疎水化処理剤としては、化粧品分野で汎用されているもの、例えば、ジメチコン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン、オクチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、パルミチン酸デキストリンなどのデキストリン脂肪酸エステル、ステアリン酸などの脂肪酸、シリカ等を用いることができる。これらの中で、オクチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、シリカで表面疎水化処理した紫外線散乱剤が特に好ましい。

[0026] (D) 非イオン性界面活性剤及び／又はコアーコロナ型マイクロゲル

(D 1) 非イオン性界面活性剤

本発明における非イオン性界面活性剤（以下、「成分D 1」と称する場合がある）は、従来から水中油型乳化化粧品に使用されている非イオン性界面活性剤から選択される1種又は2種以上であってよく、中でも、HLBが6以上のものが好ましく用いられる。

[0027] 本発明で用いられる非イオン性界面活性剤は、製剤の安定性及び水分との接触による吸光度向上効果という点で、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含むのが特に好ましい。ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油の具体例としては、PEG-10水添ヒマシ油、PEG-20水添ヒマシ油、PEG-25水添ヒマシ油、PEG-30水添ヒマシ油、PEG-40水添ヒマシ油、PEG-50水添ヒマシ油、PEG-60水添ヒマシ油、PEG-80水添ヒマシ油、PEG-100水添ヒマシ油等が挙げられる。一方、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含めない場合には、HLBが8以上、好ましくは10以上、より好ましくは12以上の非イオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。

[0028] 本発明における(D 1) 非イオン性界面活性剤の配合量は、化粧品全量に対して、0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%、より好ましく

は0.8～3質量%である。成分D1の配合量が0.1質量%未満では十分な安定性が得られにくく、10質量%を超えて配合すると使用性の点で好ましくないことがある。

また、成分D1の50質量%以上をポリオキシエチレン硬化ヒマシ油が占めるように配合するのが好ましく、成分D1がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油からなる態様が好ましい。

[0029] (D2) コアーコロナ型マイクロゲル

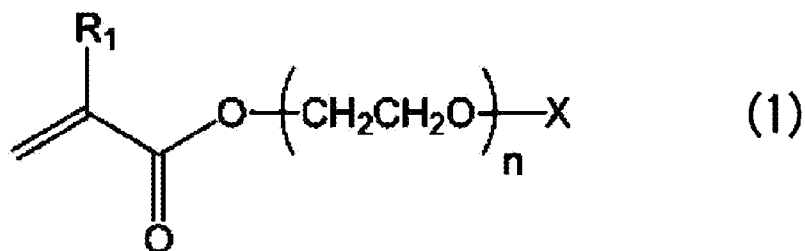
本発明におけるコアーコロナ型マイクロゲル（以下、「成分D2」と称する場合がある）は、疎水性コアの表面に部分的に親水性基（コロナ）を設けたゲル微粒子である。本発明におけるコアーコロナ型マイクロゲルとしては、架橋型及び非架橋型のいずれも用いることができる。

特に好適なコアーコロナ型マイクロゲルとして、以下に示すように（アクリレート／メタクリル酸メトキシPGE）クロスポリマー〔架橋型コアーコロナ型マイクロゲル〕及びアクリルアミド系コアーコロナ型マイクロゲル〔非架橋型コアーコロナ型マイクロゲル〕が例示される。

[0030] 1. 架橋型コアーコロナ型マイクロゲル〔（アクリレート／メタクリル酸メトキシPGE－90）クロスポリマー〕

この態様にかかる架橋型コアーコロナ型マイクロゲルは、下記式（1）～（3）で示されるモノマーを特定の条件下でラジカル重合して得ることができる。

[0031] [化1]



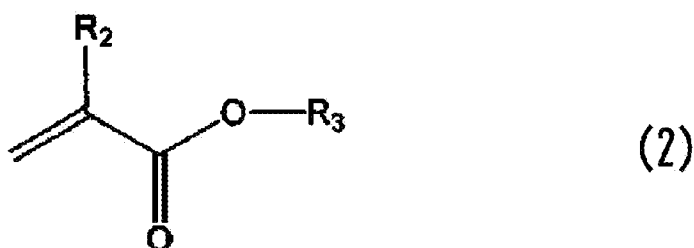
R₁は炭素数1～3のアルキル基であり、nは8～200の数である。XはHまたはCH₃である。

[0032] 前記式（１）で示されるポリエチレンオキサイドマクロモノマーは、例えばAldrich社から市販されている市販品、あるいは日油社から発売されているブレンマー（登録商標）等の市販品を用いることができる。

ポリエチレンオキサイド部分の分子量（すなわちnの値）は、 $n = 8 \sim 200$ であることが必要である。

このようなマクロモノマーとしては、例えば、日油社製ブレンマー（登録商標）PME-400、ブレンマー（登録商標）PME-1000、ブレンマー（登録商標）PME-4000等が挙げられる。

[0033] [化2]



R_2 は炭素数1～3のアルキル基である。

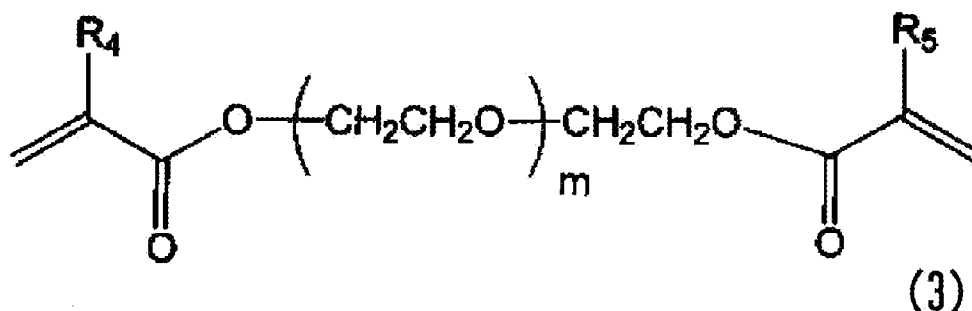
R_3 は炭素数1～12のアルキル基であって、炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましい。

[0034] 式（２）で示される疎水性モノマーは、例えば、Aldrich社もしくは東京化成社から市販されている市販品を用いることができる。

[0035] 式（２）の疎水性モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられる。特に、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルを用いることが好ましい。

これらの疎水性モノマーは汎用原料であり、一般工業原料としても容易に入手することができる。

[0036] [化3]



R_4 と R_5 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を表し、 m は0～2の数である。

[0037] 式(3)で示される架橋性モノマーは、市販品あるいは工業用原料として入手が可能である。この架橋性モノマーは疎水性であることが好ましい。

m の値は0～2であることが好ましい。具体的には、Aldrich社から発売されているエチレングリコールジメタクリレート（以下、EGDMAと略すことがある）、日油社から発売されているブレンマー（登録商標）PDE-50等を用いることが好ましい。

[0038] この態様にかかる架橋型コア-コロナ型マイクロゲルは、以下の(a1)～(e1)の条件下で、上記モノマーをラジカル重合したものである。

(a1) 前記ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの仕込みモル量／前記疎水性モノマーの仕込みモル量で表されるモル比が1：10～1：250であること。

(b1) 前記架橋性モノマーの仕込み量が、前記疎水性モノマーの仕込み量に対して、0.1～1.5質量%であること。

(c1) 式(2)で示される疎水性モノマーは、炭素数1～8のアルキル基を有するメタクリル酸誘導体の1種又は2種以上を混合したモノマー組成であること。

(d1) 重合溶媒が水-有機溶媒の混合溶媒であり、有機溶媒としてポリ

オールを用いる場合には、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、イソプレングリコールから選択される1種または2種以上であること。

(e 1) 水-有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成が、20℃の質量比又は容量比で、水：有機溶媒＝90～10：10～90であること。

[0039] なお、本発明においては、「前記疎水性モノマーの仕込み量に対する、前記架橋性モノマーの仕込み量」を「架橋密度（質量％）」と定義する。本発明に用いるコア-コロナ型マイクロゲルの架橋密度は、(b 1)の条件に従い、前記架橋性モノマーの仕込み量が、前記疎水性モノマーの仕込み量に対して、0.1～1.5質量％でなければならない。

[0040] 以下に、各条件についてさらに詳述する。

・条件 (a 1)

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーと疎水性モノマーの仕込みモル量は、ポリエチレンオキサイドマクロモノマー：疎水性モノマー＝1：10～1：250（モル比）の範囲で重合可能である。前記仕込みモル量は、1：10～1：200が好ましく、1：25～1：100がより好ましい。

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対して疎水性モノマーのモル量が10倍未満になると、重合されるポリマーは水溶性になりコア-コロナ型マイクロゲルは形成しない。またポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対して疎水性モノマーのモル量が250倍を超えるポリエチレンオキサイドマクロモノマーによる分散安定化が不完全になり不溶性の疎水性モノマーによる疎水性ポリマーが凝集、沈殿する。

[0041] ・条件 (b 1)

架橋性モノマーを共重合することでコア部分の疎水性ポリマーが架橋されたマイクロゲルを重合することができる。

架橋性モノマーの仕込み量が疎水性モノマーの仕込み量の0.1質量％未満であると、架橋密度が低く、マイクロゲルは膨潤時に崩壊してしまう。また仕込み量が1.5質量％を超えると、マイクロゲル粒子同士の凝集が生じ、粒

度分布の狭い好適なミクロゲル粒子を重合することはできない。架橋性モノマーの仕込み量は、0.2～1.0が好ましく、0.2～0.8がより好ましく、0.2～0.5質量%が最も好ましい。

[0042] ・条件 (c 1)

式 (2) で示される疎水性モノマーは、炭素数 1～8 のアルキル基を有するメタクリル酸誘導体の 1 種または 2 種以上を混合したモノマー組成であることが必要である。炭素数が 0 である (末端エステル結合がないモノマーである) と、モノマーが親水的になりすぎてうまく乳化重合をすることができない場合がある。一方、炭素数が 9 以上であると、重合の際の立体障害となり、うまく架橋構造を構築できない場合がある。

[0043] ・条件 (d 1)

重合溶媒は、水-有機溶媒の混合溶媒であることが必要である。有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、ポリオールなどを用いることができるが、ポリオールを用いる場合には、式 (2) で示される疎水性モノマーおよび式 (3) で示される架橋性モノマーを溶解できるものが好ましい。本発明に用いられるポリオールとしては、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、イソプレングリコールであることが必要である。

工業的に製造可能である、すなわち透析等の精製工程を要さず重合液をそのまま原料体として用いることを考えた場合、水と混合する溶媒はエタノールやプロパノール、ブタノール等、肌への塗布時に刺激性が懸念される有機溶剤ではなく、汎用的に化粧品へ配合できるポリオールであることが好適である。

[0044] ・条件 (e 1)

重合溶媒である水-有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成は、20℃の質量比で、水：有機溶媒＝90～10：10～90であることが必要である。水-有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成は、水：有機溶媒＝90～10：10～90 (20℃の容量比) であることが好ましく、水：有機溶媒＝80～20：20

～８０（２０℃の容量比）であることがより好ましい。

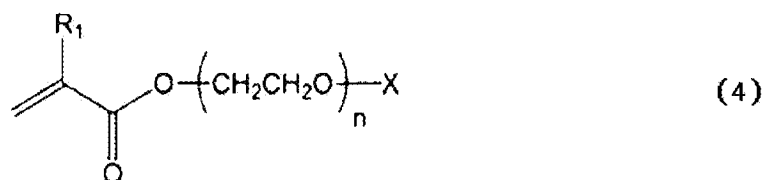
重合溶媒は疎水性モノマーを均一溶解するために有機溶媒を加えることが必要である。有機溶媒の混合比は１０～９０容量比である。有機溶媒の混合比が１０容量比より低い場合は疎水性モノマーの溶解能が極めて低くなり、モノマー滴の状態で重合が進行し巨大塊となり、マイクロゲルが生成しない。また有機溶媒の混合比が９０容量比を超えると、疎水性相互作用による疎水性モノマーのエマルションが生成せず、乳化重合が進行せずマイクロゲルは得られない。

[0045] 有機溶媒としてポリオールを用いて得られたコアーコロナ型マイクロゲルは、重合溶媒が水ーポリオール混合溶媒であって、エタノールを含まず、敏感肌のユーザーにも皮膚刺激性のない化粧料を簡便に得ることができる。

[0046] 重合系に用いられる重合開始剤は、通常の水溶性熱ラジカル重合に用いられる市販の重合開始剤を用いることができる。この重合系では特に攪拌条件を厳密にコントロールすることなく重合を行っても、重合されるマイクロゲル粒子の粒度分布は非常に狭いものを得ることができる。

[0047] ２．非架橋型コアーコロナ型マイクロゲル [アクリルアミド系コアーコロナ]
本発明において好適に用いられる非架橋型コアーコロナ型マイクロゲルは、下記式（４）～（６）で示されるモノマーを特定の条件下でラジカル重合して得られるコアーコロナ型マイクロ粒子の分散液である。

[0048] [化４]



R₁は炭素数１～３のアルキル基であり、n（ポリエチレンオキシド部分の分子量）は８～２００の数である。XはHまたはCH₃である。

[0049] 上記式（４）で表されるポリエチレンオキシドマクロモノマーは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であることが好ましい。例えば、A

Idrich社から市販されている市販品、あるいは日油株式会社から発売されているブレンマー（登録商標）等の市販品を用いることができる。例として、メトキシポリエチレングリコールモノメタレートであるPME-400、PME-1000、PME-4000（式（1）におけるn値がそれぞれ、 $n=9$ 、 $n=23$ 、 $n=90$ 、全て日油株式会社製）を用いてもよい。

[0050] [化5]



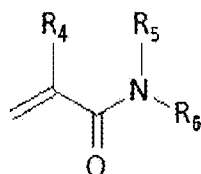
R_2 は炭素数 1～3 のアルキル基を表し、 R_3 は炭素数 1～12 のアルキル基を含む置換基を表す。

[0051] 上記式（5）で表される疎水性モノマーは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体（「アクリレート誘導体モノマー」ともいう）であることが好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等を用いることができる。このうち、メタクリル酸メチル（別名：メチルメタクリレート）、メタクリル酸ブチル（別名：ブチルメタクリレート）、メタクリル酸オクチルが特に好適である。

これらの疎水性モノマーは汎用原料であり、一般工業原料としても容易に入手することができる。例えばAldrich社もしくは東京化成社から市販されている市販品を用いてもよい。

[0052]

[化6]



(6)

R_4 はHまたは炭素数1～3のアルキル基を表し、 R_5 及び R_6 はHまたは炭素数1～18、好ましくは1～12のアルキル基を含む置換基を表す。

[0053] 上記式(6)で表される疎水性モノマーは、アクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体(「アクリルアミド誘導体モノマー」ともいう)であることが好ましい。例えば、*t*-ブチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、*t*-ブチルメタクリルアミド、オクチルアクリルアミド、オクチルメタクリルアミド、オクタデシルアクリルアミド等を好適に用いることができる。このうち、*t*-ブチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミドが特に好適である。

これらの疎水性モノマーは、市販品あるいは工業用原料として入手が可能である。

[0054] 本発明にかかるコア-コロナ型マイクロ粒子を構成する共重合体は、下記(a2)～(d2)の条件に従い、任意のラジカル重合法によって、上記式(4)で表されるマクロモノマーと、上記式(5)及び(6)で表される疎水性モノマーから選ばれる1種または2種以上とを共重合させたものである。

(a2) 前記ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの仕込みモル量／(前記アクリレート誘導体モノマー及び／またはアクリルアミド誘導体モノマー)の仕込みモル量で表されるモル比が1：10～1：250であること。

(b2) 上記式(4)で示されるマクロモノマーは、繰り返し単位が8～200のポリエチレングリコール基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であり、

上記式（５）で示されるアクリレート誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であり、

上記式（６）で示されるアクリルアミド誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体であること、

（ｃ２）重合溶媒が水－アルコール混合溶媒であり、アルコールがエタノール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、イソプレングリコールから選択される１種または２種以上であること。

（ｄ２）水－アルコール混合溶媒の溶媒組成が、２０℃の質量比で、水：アルコール＝９０～１０：１０～９０であること。

[0055] 以下に、各条件についてさらに詳述する。

・条件（ａ２）

前記ポリエチレンオキサイドマクロモノマーと、前記疎水性モノマー（すなわち、アクリレート誘導体モノマー及び／またはアクリルアミド誘導体モノマーの総和）の仕込みモル量は、ポリエチレンオキサイドマクロモノマー：疎水性モノマー＝１：１０～１：２５０（モル比）の範囲内で重合可能である。前記仕込みモル量は、１：１０～１：２００が好ましく、１：２５～１：１００がより好ましい。

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対する疎水性モノマーのモル量が１０倍未満になると、重合されるポリマーは水溶性になり、コア－コロナ型の粒子は形成しない。また、ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対する疎水性モノマーのモル量が２５０倍を超えると、ポリエチレンオキサイドマクロモノマーによる分散安定化が不完全になり、不溶性の疎水性モノマーによる疎水性ポリマーが凝集、沈殿する。

[0056] ・条件（ｂ２）

条件（ｂ２）は、下記（ｂ２－１）～（ｂ２－３）の３条件からなる。

（ｂ２－１）

式（４）で表されるマクロモノマーは、繰り返し単位が８～２００のポリエチレングリコール基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体である。繰り返し単位が７以下であると、溶媒に安定分散した粒子が得られない場合があり、２００を超えると、粒子が微細化し化粧料に配合した際に不安定になる場合がある。

（ｂ２－２）

前記式（５）で示されるアクリレート誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体である。炭素数が０である（末端エステル結合がないモノマーである）と、モノマーが親水的すぎてうまく乳化重合をすることができない場合がある。一方、炭素数が１３以上であると好ましい使用感が得られない場合がある。

（ｂ２－３）

前記式（６）で示されるアクリルアミド誘導体モノマーは、炭素数１～１８のアルキル基を含む置換基を有するアクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体である。

[0057] この態様にかかる疎水性モノマーは、上記式（５）で表されるアクリレート誘導体モノマー及び式（６）で表されるアクリルアミド誘導体モノマーから選ばれる１種または２種以上を混合したモノマー組成であることが必要である。

[0058] この態様においては、疎水性モノマーとして、メタクリレート及びブチルメタクリレートの２種類、または、メタクリレート、ｔ－ブチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、及びN－[３－（ジメチルアミノ）プロピル]アクリルアミドの４種類を用いることが特に好ましい。これらの疎水性モノマーの組み合わせにおいて、さらに、マクロモノマーとしてメトキシポリエチレングリコールモノメタレートを用いることが好適である。

これによって限定されるものではないが、この態様において最も好ましいマクロモノマー及び疎水性モノマーの組み合わせとして、

- ・ ポリエチレングリコール基の繰り返し単位が 8～90、最も好ましくは 15 であるメトキシポリエチレングリコールモノメタレート、メタクリレート、及びブチルメタクリレート、
- ・ ポリエチレングリコール基の繰り返し単位が 8～200、最も好ましくは 90 であるメトキシポリエチレングリコールモノメタレート、メタクリレート、*t*-ブチルアクリルアミド、*N*，*N*-ジメチルアクリルアミド、及び *N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、*t*-ブチルメタクリルアミド、オクチルアクリルアミド、オクチルメタクリルアミド、オクタデシルアクリルアミドが挙げられる。

[0059] ・条件 (c 2)

重合溶媒は、水-アルコール混合溶媒であることが必要である。アルコールとしては、式 (5) 及び (6) で示される疎水性モノマーを溶解できるものが好ましい。よって、エタノール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、イソプレングリコールから選択される 1 種または 2 種以上が好適である。

[0060] ・条件 (d 2)

重合溶媒である水-アルコール混合溶媒の溶媒組成は、20℃の質量比又は容量比で、水：アルコール＝90～10：10～90であることが好ましく、さらに好ましくは水：アルコール＝80～20：20～80である。アルコールの混合比が10容量比より低い場合には、疎水性モノマーの溶解能が極めて低くなり、マイクロ粒子が生成しない場合がある。また、アルコールの混合比が90容量比を上回る場合には、疎水性相互作用による疎水性モノマーのエマルションが生成せず、乳化重合が進行せずマイクロ粒子が得られない場合がある。

[0061] 本発明で好ましく使用される上記のコア-コロナ型マイクロゲルは、非イオン性高分子であるポリエチレンオキサイド鎖で安定化されたマイクロゲルであり、その水中での分散安定性には耐酸性や耐塩性が期待できる。また、上記のマイクロゲルでは、親水性マクロモノマーと疎水性モノマーとが溶媒中にて

秩序化し、粒子径がほぼ一定で、かつコア部分が架橋された、或いは非架橋のコアーコロナ型高分子マイクロゲルが生成すると考えられる。

[0062] 本発明の化粧料におけるコアーコロナ型マイクロゲルの配合量は、化粧料全量に対して、通常0.01～10質量%（純分）であることが好ましい。配合量が0.01質量%（純分）未満では、安定な化粧料が得難くなる場合がある。配合量が10質量%（純分）を超えると、高温条件下での長期保存において安定性の観点から好ましくない場合や、使用感に劣る場合がある。

[0063] 上記のコアーコロナ型マイクロゲルは、油相成分と水相成分とを乳化して、水相成分中に分散した油相成分の油滴上にコアーコロナ型マイクロゲル乳化剤が吸着してなる構造を有する水中油型乳化組成物を形成する。上記のようなコアーコロナ型マイクロゲル乳化剤は乳化力に優れ、乳化剤として使用すれば安定性に極めて優れた水中油型乳化組成物となる。そして、コアーコロナ型マイクロゲルは、油相中に存在する、比重の大きな疎水性粉体の挙動に対しても十分な強度を得ることができる。

[0064] (E) 非揮発性液状油分

本発明の水中油型乳化化粧料は、(E) 非揮発性液状油分を含有している。

本明細書における「非揮発性液状油分」とは、常温（25℃）・常圧（1気圧（ $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ ））で揮発性を示さず（例えば、常圧での沸点が約200℃以上の油分が含まれる）、常温・常圧で流動性を有し、固形でない液状の油分を意味し、シリコン油及びシリコン油以外の非揮発性油（炭化水素油、エステル油等）を含む。

[0065] 本発明における(E) 非揮発性液状油分には、前記成分Aに該当する油性の紫外線吸収剤も含まれる。従って、本発明は、(1) 非揮発性液状油分（成分E）が紫外線吸収剤以外の非揮発性液状油分を含む態様と、(2) 成分Eが紫外線吸収剤のみからなる態様を包含する。

[0066] 成分Eに含まれ、なおかつ紫外線吸収剤以外の非揮発性液状油分には、例えば、炭化水素油、植物油、エステル油、高分子量のポリオキシアルキレン

グリコール、シリコーン油が含まれる。

[0067] 具体例としては、パーム油、アマニ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、アボカド油、サザンカ油、ヒマシ油、サフラワー油、キョウニン油、シナモン油、ホホバ油、ブドウ油、アルモンド油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマワリ油、小麦胚芽油、米胚芽油、米ヌカ油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、月見草油、卵黄油、肝油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル等の液状油脂；オクタン酸セチル等のオクタン酸エステル、トリー２－エチルヘキサン酸グリセリル、テトラ－２－エチルヘキサン酸ペンタエリスリット等のイソオクタン酸エステル、ラウリン酸ヘキシル等のラウリン酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル等のミリスチン酸エステル、パルミチン酸オクチル等のパルミチン酸エステル、ステアリン酸イソセチル等のステアリン酸エステル、イソステアリン酸イソプロピル等のイソステアリン酸エステル、イソパルミチン酸オクチル等のイソパルミチン酸エステル、オレイン酸イソデシル等のオレイン酸エステル、アジピン酸ジイソプロピル等のアジピン酸ジエステル、セバシン酸ジエチル等のセバシン酸ジエステル、リンゴ酸ジイソステアリル等のエステル油；流動パラフィン、スクワラン等の炭化水素油；ポリオキシブチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン油が挙げられる。

[0068] [成分Bと成分Cの合計配合量] / [成分Eの配合量] の比率

本発明の化粧料は水中油型乳化化粧料であり、内油相に粉末を含有している。このような水中油中粉末型の乳化物においては、内油相の粘度が大きいと安定した乳化物が得られ難い傾向があった。しかしながら本発明では、内油相を構成する（B）油相増粘剤と（C）疎水化処理粉末の合計配合量と（E）非揮発性液状油分（（A）紫外線吸収剤を含む）の配合量との比率（ $[B + C / E]$ ）を所定範囲内とすることにより、安定した乳化物とすることができ、なおかつ水分との接触による紫外線防御能の向上という特異な効果を奏する。

[0069] 本発明の水中油型乳化化粧料における（Ｂ）油相増粘剤と（Ｃ）疎水化処理粉末の合計配合量と（Ｅ）非揮発性液状油分（（Ａ）紫外線吸収剤を含む）の配合量との比率（ $[B + C / E]$ ）は、 $0.2 \sim 20$ の範囲内であることを必須とする。

[0070] また、（Ｂ）油相増粘剤と（Ｃ）疎水化処理粉末の合計配合量は、化粧料全量に対して $7.5 \sim 40$ 質量％とするのが好ましく、（Ｅ）非揮発性液状油分の配合量は、 $[B + C / E] = 0.2 \sim 20$ の条件を満たす範囲内で適宜調整することが可能である。

[0071] 本発明の水中油型乳化化粧料には、上記必須成分以外に、化粧料に通常用いられる成分を、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意成分として配合することができる。

[0072] 任意成分の例として揮発性油分が挙げられ、本発明で配合され得る揮発性油分には、揮発性炭化水素油及び揮発性シリコン油、エタノール等の低級アルコールが含まれる。

揮発性炭化水素油分は、従来から化粧料等に使用されている常温（ 25°C ）で揮発性を有する炭化水素油であれば特に限定されない。具体例としては、例えば、イソドデカン、イソヘキサデカン、水添ポリイソブテン等を挙げることができる。

[0073] 揮発性シリコン油には、従来から化粧料等に使用されている常温（ 25°C ）で揮発性を有するシリコン油、例えば、揮発性の直鎖状シリコン油（揮発性ジメチコン）及び揮発性の環状シリコン油（揮発性シクロメチコン）が含まれる。揮発性ジメチコンとしては、デカメチルトetraシロキサン等の低粘度ジメチルポリシロキサンを用いることができ、市販品としては、KF-96L-1.5cs、KF-96L-2cs（いずれも信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。揮発性シクロメチコンとしては、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）等が挙げられる。

[0074] 他の任意成分として、水溶性又は油溶性の被膜剤が挙げられる。被膜剤を配合することにより、（Ａ）紫外線吸収剤や（Ｃ）疎水化処理粉末の流出や

衣服等によるこすれ落ちに対する抵抗性をさらに高めることができる。ただし、その配合量は、被膜感（使用性）や洗浄性が低下しない範囲とするのが好ましい。

[0075] 被膜剤としては、化粧料に通常用いられるものであれば特に制限されず、具体的には、ポリビニルピロリドン（PVP）、PVP／ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、PVP／エイコセン共重合体、PVP／メタクリル酸エチル／メタクリル酸共重合体、PVP／ヘキサデセン共重合体、PVP／VA共重合体、PVP／ビニルアセテート／イタコン酸共重合体、スチレン／PVP共重合体等のPVP系被膜剤；アクリル酸エチル／アクリル酸アミド／アクリル酸共重合体、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸エチル共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸オクチル／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸オクチル／スチレン共重合体、アクリル酸ブチル／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸ブチル／ヒドロキシメタクリル酸エチル共重合体、アクリル酸ブチル／メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸メトキシエチル／アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸ラウリル／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリスチレンアクリル酸樹脂等のアクリル酸系被膜剤；ポリ酢酸ビニル等の酢酸ビニル系被膜剤；ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸オクチル酸、ジエチル硫酸ビニルピロリドン／N，N'－ジメチルアミノメタクリル酸共重合体等のメタクリル酸系被膜剤；ビニルメチルエーテル／マレイン酸エチル共重合体、ビニルメチルエーテル／マレイン酸ブチル共重合体等のビニルメチルエーテル系皮被膜剤；スチレン／メチルスチレン／インデン共重合体等のスチレン系被膜剤；シクロヘキサン系アルキッド樹脂等のアルキッド樹脂系被膜剤；トリメチルシロキシケイ酸等のシリコーン樹脂系被膜剤等が挙げられる。

[0076] 他の任意成分として、化粧料に通常用いられる成分、例えば、美白剤、保

湿剤、酸化防止剤、油性活性剤、界面活性剤、水相増粘剤、使用性粉末（疎水化処理されたものを除く）、色材、水性活性剤等が挙げられる。

[0077] 任意成分である使用性粉末、色材としては、顔料、パール顔料等の、メーキャップ化粧料に通常配合されるものを使用することができる。具体的には、無機白色系顔料（二酸化チタン、酸化亜鉛）、無機赤色系顔料（酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄）、無機褐色系顔料（ γ -酸化鉄）、無機黄色系顔料（黄酸化鉄、黄土）、無機黒色系顔料（黒酸化鉄、カーボン、低次酸化チタン）、無機紫色系顔料（マンゴバイオレット、コバルトバイオレット）、無機緑色系顔料（酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト）、無機青色系顔料（群青、紺青）、パール顔料（酸化チタン被覆マイカ、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、着色酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔）、金属粉末顔料（アルミニウムパウダー、銅パウダー）、有機顔料（赤色202号、赤色205号、赤色220号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、青色404号）、ジルコニウム、バリウム、アルミニウムレーキの有機顔料（赤色3号、赤色104号、赤色227号、赤色401号、橙色205号、黄色4号、黄色202号、緑色3号、青色1号）、天然色素（クロロフィル、カルチノイド系（ β -カロチン）、カルサミン、コチニール、カルコン、クルクミン、ベタニン、フラボノール、フラボン、アントシアニン、アントラキノン、ナフトキノン）、機能性顔料（窒化ホウ素、フォトクロミック顔料、合成フッ素金雲母、鉄含有合成フッ素金雲母、微粒子複合粉体（ハイブリッドファインパウダー））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。使用性粉末、色材は、例えば上記の中から選択される1種又は2種以上を組み合わせることで配合することができる。

[0078] 本発明の水中油型乳化化粧料は、常法に従って製造することができる。例えば、水性成分（非イオン性界面活性剤及び／又はコア-コロナ型マイクロゲルを含む）に任意に水相増粘剤を溶解し、油相増粘剤を溶解した油性成分の一部に界面活性剤を加えて紫外線散乱剤を溶解又は分散し、それを水性成分

に添加してホモミキサー等で乳化処理を行い、最後に残りの油性成分と粉末を添加して攪拌混合することにより調製できる（攪拌の際は、任意に剪断力を付加してもよい）。

[0079] 本発明の水中油型乳化化粧料は、例えば日焼け止めクリーム、日焼け止め乳液、日焼け止めローション、日焼け止め効果を付与したファンデーション、化粧下地等として好ましく使用できる。

[0080] 以上、日焼け止め化粧料の態様について説明したが、本発明はこの態様に限定されるものではない。例えば、本発明の化粧料を基剤として、パール剤、色剤（顔料）などを配合することにより、水分と接触することによって特性（透明性、発色性、凹凸補正効果等）が変化する新たなタイプのメーキャップ化粧料又はスキンケア化粧料とすることが可能である。このような態様の化粧料は、汗や水分と接触することにより却ってメーキャップ効果やスキンケア効果が向上するという新規な特性を有する。この特性は、（A）紫外線吸収剤を1質量%以上含有する日焼け止め化粧料においても、（A）紫外線吸収剤の配合量が1質量%未満である化粧料あるいは紫外線吸収剤を含まない化粧料においても観察される（表4並びに処方例5及び6参照）。

[0081] 即ち本発明は、

- （A1）1質量%以下の紫外線吸収剤、
- （B）油相増粘剤、
- （C）疎水化処理粉末、
- （D）非イオン性界面活性剤及び／又はコアーコロナ型マイクロゲル、及び
- （E）非揮発性液状油分（前記（A）紫外線吸収剤を含む）、を含有し、
- （E）非揮発性液状油分の配合量に対する（B）油相増粘剤と（C）疎水化処理粉末の合計配合量の比率（ $[(B) + (C)] / (E)$ ）が0.2～2.0であることを特徴とする水中油型乳化化粧料という態様も包含する。

[0082] この態様の発明における（A）～（E）成分は、日焼け止め化粧料について説明したものと同一である。但し、（A）紫外線吸収剤の配合量は1質量%未満、例えば、0.5質量%以下、0.3質量%以下、又は0.1質量%

以下でもよく、紫外線吸収剤を含まなくてもよい。

[0083] 本発明の水中油型乳化化粧料は、水分と接触することにより化粧塗膜（膜厚）が均一化することを特徴としている。本発明を限定する意味ではないが、本発明者等は、肌上の化粧塗膜における肌に垂直な方向での紫外線吸収剤の分布（密度）が塗膜全体に渡って均一化される結果、紫外線防御能が向上すると考えている。この現象は、紫外線吸収剤に限られず、配合された各種成分の分布の均一性にも寄与すると考えられる。従って、発汗等によって水分と接触して膜が均一となることにより、化粧塗膜の光学特性（拡散反射光及び内部反射光）が素肌に近くなり、透明感が増してきれいに感じられるという美的効果を奏する。

実施例

[0084] 以下に具体例を挙げて本発明を更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。また、以下の実施例等における配合量は特に断らない限り質量％を示す。

[0085] 下記の表 1～表 4 に掲げた組成を有する水中油型乳化日焼け止め化粧料を、段落 0078 に記載した方法に従って調製した。各例のサンプルについて、乳化安定性及び水浴前後の吸光度変化を測定した。

[0086] ・乳化安定性の測定

各例のサンプルを 60℃の条件下で 2 週間保存し、分離又は沈降の有無を目視観察した。測定結果を以下の基準で評価した。

A：分離及び沈降が観察されず安定であった。

B：分離又は沈降が観察された。

[0087] ・紫外線防御効果の測定

S プレート（5×5 cm の V 溝 PMMA 板、SPF MASTER-PAO 1）に各例のサンプルを 2 mg/cm² の量で滴下し、60 秒間指で塗布し、15 分間乾燥した後、その吸光度（500～280 nm）を株式会社日立製作所社製 U-3500 型自記録分光光度計にて測定した。未塗布のプレートをコントロールとし、吸光度（Abs）を以下の式で算出した。

$$A b s = - \log (T / T_0)$$

T : サンプルの透過率、T₀ : 未塗布時の透過率

測定したプレートを硬度50～500の水に十分に浸し、30分間そのまま水中で攪拌した（3－1モーターで300rpm）。その後、表面の水滴がなくなるまで15～30分程度乾燥させ、再び吸光度を測定し、水浴前後のAbs積算値からAbs変化率（以下の式）を紫外線防御能向上効果として算出した。

水浴前後の吸光度変化率（％）＝

$$(\text{水浴後の吸光度積算値}) / (\text{水浴前の吸光度積算値}) \times 100$$

なお、本発明においては、前記吸光度変化率が100（％）を超えた場合に、紫外線防御効果が向上したものと定義する。

[0088]

[表1]

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
クエン酸ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸(食品)	適量	適量	適量	適量	適量	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量	適量	適量	適量	適量	適量
PEG-60水添ヒマシ油(HLB:14)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
1,3-ブチレングリコール	7	7	7	7	7	7
グリセリン	1	1	1	1	1	1
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サクシノグリカン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
軽質イソパラフィン	18	18	18	18	18	18
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イソステアリン酸 SX	1	1	1	1	1	1
パーム油	-	-	2.5	-	-	-
パラメキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	7	7	7	7	7	7
2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	3	3	3	3	3	3
α-オレフィンオリゴマー	1	1	1	1	1	1
ポリプロピレングリコール	1	1	1	1	1	1
メチルポリシロキサン	4	4	4	4	4	4
(パルミチン酸/2-エチルヘキサン酸)デキストリン	-	5	-	-	-	-
水添パーム油	-	-	2.5	5	-	-
ワセリン	-	-	-	-	5	-
トリメチルシロキシケイ酸	-	-	-	-	-	5
ジメチコン処理酸化亜鉛	16	16	16	16	16	16
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量	適量	適量
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメチロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1	1	1	1	1	1
合計	100	100	100	100	100	100
B+C	16	21	18.5	21	21	16
(B+C)/E	0.94	1.235	0.95	1.235	1.235	0.73
サンプルの乳化安定性(60℃2W)	A	A	A	A	A	A
水浴前後の吸光度変化率(%)	79	104	110	103	103	75

[0089] 表1の結果から、油相増粘剤((パルミチン酸/2-エチルヘキサン酸)デキストリン、水添パーム油、又はワセリン)を配合した実施例1~4では、水

浴前後の吸光度変化率が100%を超えて向上するという特有の効果が得られたが、油相増粘剤を配合しない比較例1及び油相増粘剤に換えてシリコーン系被膜剤を配合した比較例2では同様の効果は得られなかった。

[0090] [表2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
クエン酸ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
エデト酸三ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
PEG-60水添ヒマシ油 (HLB:14)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
1,3-ブチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5
グリセリン	2	2	2	2	2	2	2
ジメチルアクリルアミド/ アクリロイルジメチルタウ リンNa クロスポリマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
サクシノグリカン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
セスキイソステアリン酸 ソルビタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
軽質イソパラフィン	12	12	12	12	12	12	12
イソステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
パラメキシケイ皮酸 2- エチルヘキシル	5	5	1	5	10	5	1
オクタクリレン	5	5	-	5	10	5	-
2,4-ビス-[[4-(2-エチルヘ キシルオキシ)-2-ヒドロ キシフェニル]-6-(4-メ キシフェニル)-1,3,5-トリ アジン	3	-	-	3	6	3	-
ジエチルアミノヒドロキシ ベンゾイル安息香酸ヘ キシル	2	-	-	2	4	2	-
パルミチン酸デキストリ ン	1	1	1	1	1	1	1
ショ糖脂肪酸エステル	2	2	2	2	2	2	2
オクチルトリエトキシシラ ン・塩化ジステアリルジメ チルアンモニウム処理酸 化亜鉛	25	30	37	5	4.5	10	45
合計	100	100	100	100	100	100	100
B+C	28	33	40	8	7.5	13	48
(B+C)/E	1.75	3	20	0.5	0.24	0.81	24
サンプルの乳化安定性 (60℃2W)	A	A	A	A	A	A	B
水浴前後の吸光度変化 率(%)	123	107	102	145	105	114	-

[0091] 表2に示される結果から、(B)油相増粘剤と(C)疎水化処理粉末の合計配合量と(E)非揮発性液状油分の配合量の比率[(B+C)/E]を0

、2～20の範囲とした実施例5～10では、安定したサンプルが得られ、水浴前後の吸光度変化率が100%を超えて向上することが確認された。しかしながら、比率 $[(B+C)/E]$ が20を超えている比較例3では安定した乳化物が得られず、吸光度の測定も不能であった。

[0092] [表3]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 4	比較例 5
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
クエン酸ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸(食品)	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
PEG-20 水添ヒマシ油(HLB:9)	1.6	-	1	-	1	-	-
(アクリレーツ/メタクリル酸メトキシ PEG-90)クロスポリマー(*)	-	1.6	0.6	-	-	-	-
アクリルアミド系コアコロナ(**)	-	-	-	1.6	0.6	-	-
ジイノステアリン酸 PEG-12(HLB:7)	-	-	-	-	-	1.6	-
ジイノステアリン酸 PEG-8(HLB:5)	-	-	-	-	-	-	1.6
1,3-ブチレングリコール	7	7	7	7	7	7	7
グリセリン	1	1	1	1	1	1	1
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジ メチルタウリンNa クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サクシノグリカン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルボキシメチルセルロース Na	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
軽質イソパラフィン	18	18	18	18	18	18	18
セスキイノステアリン酸ソルビタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イノステアリン酸 SX	1	1	1	1	1	1	1
パラメキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	7	7	7	7	7	7	7
2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオ キシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	3	3	3	3	3	3	3
α-オレフィンオリゴマー	1	1	1	1	1	1	1
ポリプロピレングリコール	1	1	1	1	1	1	1
メチルポリシロキサン	4	4	4	4	4	4	4
パルミチン酸デキストリン	1	1	1	1	1	1	1
シヨ糖脂肪酸エステル	2	2	2	2	2	2	2
ジメチコン処理酸化亜鉛	16	16	16	16	16	16	16
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメチ ロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1	1	1	1	1	1	1
合計	100	100	100	100	100	100	100
B+C	19	19	19	19	19	19	19
(B+C)/E	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
サンプルの乳化安定性 (60℃2W)	A	A	A	A	A	A	B
水浴前後の吸光度変化率(%)	101	109	121	106	113	93	-

(*)(**):コア-コロナ型マイクロゲル

[0093] 表1～3に示した結果から、非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を用いた場合には、そのHLBが14(表1及び2)でも

9（表3）でも安定な乳化物が得られ、水浴前後の吸光度変化率も100%を超え、更に耐水性にも優れていた。一方、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含まない系では、非イオン界面活性剤のHLBが7では乳化できるものの、水浴前後の吸光度変化率が100%に満たず（比較例4）、HLB=5.5の非イオン性界面活性剤を用いた系では安定な乳化物が調製できなかった（比較例5）。

一方、非イオン性界面活性剤に代えて、あるいは非イオン性界面活性剤に加えて、架橋型のコアーコロナ型マイクロゲル（（アクリレーツ/メタクリル酸メトキシPEG-90）クロスポリマー）又は非架橋型のコアーコロナ型マイクロゲル（アクリルアミド系コアコロナ）を用いた実施例12～15は、乳化安定性に優れ、水浴前後の吸光度変化率も100%を超え、更に耐水性にも優れていた。

[0094]

[表4]

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
クエン酸ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸(食品)	適量	適量	適量	適量	適量	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量	適量	適量	適量	適量	適量
PEG-60水添ヒマシ油(HLB:14)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
1,3-ブチレングリコール	7	7	7	7	7	7
グリセリン	1	1	1	1	1	1
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジ メチルタウリンNa クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サクシノグリカン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
軽質イソパラフィン	18	18	18	18	18	18
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イソステアリン酸 SX	1	1	1	1	1	1
パラメキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	7	7	7	7	7	7
2,4-ビス-[{4-(2-エチルヘキシルオ キシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジ ン	3	3	3	3	3	3
α-オレフィンオリゴマー	1	1	1	1	1	1
ポリプロピレングリコール	1	1	1	1	1	1
メチルポリシロキサン	4	4	4	4	4	4
ハルミチン酸デキストリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジメチコン処理酸化亜鉛	16	-	-	-	-	-
シリカ被覆ジメチコン処理酸化亜鉛	-	16	-	-	-	-
オクチルトリエトキシシラン処理酸化亜 鉛	-	-	16	-	-	-
ハルミチン酸デキストリン処理酸化亜鉛	-	-	-	16	-	-
オクチルトリエトキシシラン・塩化ジステ アリルジメチルアンモニウム処理酸化亜 鉛	-	-	-	-	16	-
イソステアリン酸・水酸化マグネシウム 処理酸化チタン	-	-	-	-	-	16
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量	適量	適量
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメ チロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1	1	1	1	1	1
合計	100	100	100	100	100	100
B+C	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
(B+C)/E	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
サンプルの安定性(60℃2W)	A	A	A	A	A	A
水浴前後の吸光度変化率(%)	120	113	112	115	114	102

[0095] 表4に示した結果により、疎水化処理粉末の表面処理剤をシリコーン（ジメチコン）、アルコキシシラン（オクチルトリエトキシシラン）、パルミチン酸デキストリンなどのデキストリン脂肪酸エステル、ステアリン酸等の脂

脂肪酸及びシリカに変えても本発明の効果が得られることが確認された。

[0096] 下記の表 5 に掲げた処方で油中水型乳化化粧料を他の実施例と同様の方法で調製した。各例のサンプルについて、以下の条件で 10 名のパネルに汗かき（水浴）試験を実施した。

各例のサンプルを塗布した後、気温 30℃、湿度 80% の環境で 60 分間過ごした後の肌について、汗かき（水浴）試験前に比べて透明感がありきれいに感じられるか否か（実感の有無）を評価した。

[0097] 前記の汗かき（水浴）試験の結果を以下の基準でランク付けした。

A : 10 名中 8 名以上が実感

B : 10 名中 5 名以上 7 名以下が実感

C : 10 名中 4 名以下が実感

[0098]

[表5]

	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 6	比較例 7
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余
クエン酸 Na	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量
EDTA・3Na2H2O	適量	適量	適量	適量	適量
PEG-60 水添ヒマシ油 (HLB: 14)	1.5	-	1.5	1.5	-
(アクリレート/メタクリル酸メトキシPEG-90) クロスポリマー	-	1.5	-	-	1.5
1,3-ブチレングリコール	5	5	-	5	5
ジブチレングリコール	3	3	3	3	3
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サクシノグリカン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
アモジメチコン	2	2	2	2	2
イソステアリン酸 SX	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パルミチン酸デキストリン	0.2	0.2	0.2	-	-
シクロペンタジメチルシロキサン	18	18	23	18	18
エチルヘキサン酸セチル	3	3	0	3	3
メチルフェニルポリシロキサン	2	2	0	2	2
オクチルメトキシシンナメート	2	2	1	2	2
ワセリン	0.8	0.8	0.8	-	-
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量	適量
メチルハイドロジェンポリシロキサン被覆 微粒子酸化チタン	4	4	10	4	4
メチルハイドロジェンポリシロキサン被覆酸化チタン	6	6	6	6	6
メチルハイドロジェンポリシロキサン被覆 微粒子酸化鉄赤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
メチルハイドロジェンポリシロキサン被覆 微粒子酸化鉄黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
メチルハイドロジェンポリシロキサン被覆 微粒子酸化鉄黒	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合計	100	100	100	100	100
B + C	14	14	20	13	13
(B + C) / E	2	2	20	1.9	1.9
透明感がありきれいに感じる効果感	A	A	B	C	C

[0099] 表5に示すように、本発明の要件を満たしている実施例22～24は、汗をかいて水分に接触した後に、化粧を施した肌がより透明できれいに見えた。しかしながら、(B)油溶性増粘剤を含まない比較例6及び7では、そのような実感は得られなかった。

[0100] 以下に、本発明の水中油型乳化化粧料の他の処方例を挙げる。これらの処方例の化粧料も、乳化安定性及び耐水性に優れ、日焼け止め化粧料の場合は

水浴前後の吸光度変化率が100%を超え、水浴によりきれいに見える等の美的効果が得られた。

[0101] 処方例1. 日焼け止め乳液

[表6]

イオン交換水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸(食品)	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量
PEG-100水添ヒマシ油(HLB:15)	1.3
PEG-20水添ヒマシ油(HLB:9)	0.3
1,3-ブチレングリコール	7
グリセリン	3
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	0.3
サクシノグリカン	0.2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1
軽質イソパラフィン	18
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.2
イソステアリン酸 SX	1
パラメキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	7
2,4-ビス-[{4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	3
α-オレフィンオリゴマー	1
ポリプロピレングリコール	1
メチルポリシロキサン	4
パルミチン酸デキストリン	2
ショ糖脂肪酸エステル	3
ジメチコン処理シリカ被覆酸化亜鉛	16
フェノキシエタノール	適量
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメチロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1
合計	100
B+C	21
(B+C)/E	1.235

[0102] 処方例2. 日焼け止めクリーム

[表7]

精製水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸	適量
エデト酸三ナトリウム	適量
PEG-40水添ヒマシ油(HLB:12)	1
ベヘネス-20(HLB:12)	0.5
1,3-ブチレングリコール	5
グリセリン	5
ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	1
サクシノグリカン	0.3
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.3
軽質イノバラフィン	12
イソステアリン酸	1
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	2
2, 4, 6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]1, 3, 5-トリアジン	3
2,4-ビス-[{4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	3
ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	2
パーム硬化油	3
ショ糖脂肪酸エステル	2
オクチルトリエトキシシラン・塩化ジステアリルジメチルアンモニウム処理酸化亜鉛	10
合計	100
B+C	15
(B+C)/E	1.36

[0103] 処方例3. 化粧下地

[表8]

精製水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸	適量
エドト酸三ナトリウム	適量
PEG-40水添ヒマシ油(HLB:12)	1.5
ジオレイン酸PEG-8(HLB:5)	0.2
1,3-ブチレングリコール	5
グリセリン	5
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	1
サクシノグリカン	0.3
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.3
軽質イソパラフィン	12
イソステアリン酸	1
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	1
2, 4, 6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]1, 3, 5-トリアジン	2
2,4-ビス-[(4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	1
ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	2
ハルミチン酸デキストリン	3
ショ糖脂肪酸エステル	3
オクチルトリエトキシシラン・塩化ジステアリルジメチルアンモニウム処理酸化亜鉛	10
パール剤(雲母チタン)	3
酸化チタン(顔料)	1
酸化鉄	0.3
合計	100
B+C	16
(B+C)/E	2.286

[0104] 処方例4. リキッドファンデーション

[表9]

イオン交換水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸(食品)	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量
PEG-60水添ヒマシ油(HLB:14)	2
1,3-ブチレングリコール	7
グリセリン	3
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	0.3
サクシノグリカン	0.2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1
軽質イソパラフィン	18
セスキノステアリン酸ソルビタン	0.2
イソステアリン酸 SX	1
パラメキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	5
2,4-ビス-[(4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン	2
ミネラルオイル	2
ポリプロピレングリコール	1
メチルポリシロキサン	4
パルミチン酸デキストリン	3
ワセリン	3
ジメチコン処理シリカ被覆酸化亜鉛	16
フェノキシエタノール	適量
酸化チタン(顔料)	5
パール剤(雲母チタン)	3
酸化鉄	1
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメチロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1
合計	100
B+C	22
(B+C)/E	1.47

[0105] 処方例 5. CC クリーム

[表10]

精製水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸	適量
エドト酸三ナトリウム	適量
PEG-40水添ヒマシ油(HLB:12)	1.5
ジイソステアリン酸PEG-8(HLB:5)	0.2
1,3-ブチレングリコール	3
グリセリン	8
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	1
サクシノグリカン	0.3
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.3
軽質イソパラフィン	12
イソステアリン酸	1
パルミチン酸デキストリン	2
ショ糖脂肪酸エステル	1
ステアリン酸カルシウム処理タルク	5
パール剤(雲母チタン)	3
酸化チタン(顔料)	0.5
酸化鉄	0.3
合計	100
B+C	8
(B+C)/E	8

[0106] 処方例6. リキッドファンデーション

[表11]

イオン交換水	残余
クエン酸ナトリウム	適量
クエン酸(食品)	適量
EDTA-3Na.2H ₂ O	適量
PEG-60水添ヒマシ油(HLB:14)	2
1,3-ブチレングリコール	7
グリセリン	3
ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa クロスポリマー	0.3
サクシノグリカン	0.2
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1
軽質イソパラフィン	18
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.2
イソステアリン酸 SX	1
セバシン酸イソブチル	5
ミネラルオイル	2
ポリプロピレングリコール	1
メチルポリシロキサン	4
ハルミチン酸デキストリン	3
ワセリン	3
フェノキシエタノール	適量
酸化チタン(顔料)	5
パール剤(雲母チタン)	3
酸化鉄	1
ヘキサメチレンジイソシアネート/トリメチロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	1
合計	100
B+C	6
(B+C)/E	0.75

請求の範囲

- [請求項1] (A) 紫外線吸収剤、
 (B) 油相増粘剤、
 (C) 疎水化処理粉末、
 (D) 非イオン性界面活性剤及び／又はコアーコロナ型マイクロゲル、
及び
 (E) 非揮発性液状油分（前記（A）紫外線吸収剤を含む）を含有し、
、
前記（E）非揮発性液状油分の配合量に対する（B）油相増粘剤と（C）疎水化処理粉末の合計配合量の比率（ $[(B) + (C)] / (E)$ ）が0.2～2.0であることを特徴とする、水中油型乳化化粧料。
- [請求項2] (B) 油相増粘剤が、デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、有機変性粘土鉱物、及び固形又は半固形の炭化水素油からなる群から選択される1種又は2種以上である、請求項1記載の化粧料。
- [請求項3] (C) 疎水化処理粉末の表面処理剤が、アルコキシシラン、デキストリン脂肪酸エステル、脂肪酸、及びシリカからなる群から選択される1種又は2種以上である、請求項1又は2記載の化粧料。
- [請求項4] (D) 非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の化粧料。
- [請求項5] (A) 紫外線吸収剤の配合量が1質量%以上である、請求項1から4のいずれか一項に記載の化粧料。
- [請求項6] (B) 油相増粘剤と（C）疎水化処理粉末との合計配合量が7.5～40質量%である、請求項1から5のいずれか一項に記載の化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/06(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/06, A61K8/27, A61K8/31, A61K8/37, A61K8/73, A61K8/86, A61Q17/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/065439 A1 (Kao Corp.),	1-6
Y	03 June 2011 (03.06.2011), claims 1 to 13; paragraphs [0006], [0009] to [0024], [0031] to [0036], [0051]; examples 2 to 5, 8 to 10, 11 to 15; particularly, example 14 & CN 102665656 A & EP 2505183 A1 & KR 10-2012-0116911 A & TW 201127413 A & US 2012/0294912 A1 claims 1 to 20; examples 2 to 5, 8 to 10, 11 to 15; particularly, example 14	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2017 (30.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/181473 A1 (Kao Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), claims 1 to 10; paragraphs [0008] to [0017], [0022] to [0023], [0031], [0035] to [0039], [0087] to [0088]; examples 1 to 14; prescription examples 1, 5 & CN 105209007 A	1-5 1-5
X Y	JP 8-310941 A (Noevir Co., Ltd.), 26 November 1996 (26.11.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0009], [0013] to [0014], [0019]; paragraph [0021], example 2; paragraph [0024], example 4; paragraph [0032], example 7; paragraph [0034] (Family: none)	1-3, 5-6 1-6
Y	JP 2013-147486 A (Shiseido Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims 1 to 4; paragraph [0024] & CN 104159662 A & EP 2796193 A1 & KR 10-2014-0113900 A & WO 2013/094298 A1 & US 2014/0343170 A1 claims 1 to 6; paragraph [0047]	1-6
A	JP 2008-303163 A (Kao Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraphs [0030], [0035] & WO 2008/149562 A1	1-6
P, X	JP 2016-108304 A (Kao Corp.), 20 June 2016 (20.06.2016), claims 1 to 5; paragraphs [0044], [0050] to [0052], [0077]; examples 1 to 9, 11 to 14; prescription examples 1 to 4 (Family: none)	1-6
P, X	JP 2016-185921 A (Kose Corp.), 27 October 2016 (27.10.2016), claims 1 to 5; paragraph [0060], example 7 (Family: none)	1-6
P, X	JP 2016-104712 A (Kao Corp.), 09 June 2016 (09.06.2016), claims 1 to 5; example 16; paragraphs [0128] to [0129], examples 52 to 53 & WO 2016/080056 A1	1-6
P, X	WO 2016/068300 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 06 May 2016 (06.05.2016), claims 1 to 10; examples 14 to 31 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016561

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2017/056506 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 06 April 2017 (06.04.2017), claims 1 to 14; examples 1 to 9; paragraphs [0059] to [0060], prescription examples 3 to 4 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/06(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/06, A61K8/27, A61K8/31, A61K8/37, A61K8/73, A61K8/86, A61Q17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/065439 A1 (花王株式会社) 2011.06.03, 請求項1-13、 [0006]、[0009] - [0024]、[0031] - [0036]、[0051]、実施例2-5、8-10、11-15。特に、実施例14 & CN 102665656 A & EP 2505183 A1 & KR 10-2012-0116911 A & TW 201127413 A & US 2012/0294912 A1, 請求項1-20、実施例2-5、8-10、11-15。特に、実施例14	1-6 1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.06.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 皓己

4D

5084

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2014/181473 A1 (花王株式会社) 2014. 11. 13, 請求項 1-10、 [0008] - [0017]、[0022] - [0023]、[0031]、[0035] - [0039]、[0087] - [0088]、実施 例 1-14、処方例 1、5 & CN 105209007 A	1-5 1-5
X Y	JP 8-310941 A (株式会社ノエビア) 1996. 11. 26, 請求項 1-4、[0 009]、[0013] - [0014]、[0019]、[0021] 実 施例 2、[0024] 実施例 4、[0032] 実施例 7、[0034] (ファミリーなし)	1-3, 5-6 1-6
Y	JP 2013-147486 A (株式会社 資生堂) 2013. 08. 01, 請求項 1-4、 [0024] & CN 104159662 A & EP 2796193 A1 & KR 10-2014-0113900 A & WO 2013/094298 A1 & US 2014/0343170 A1, 請求項 1-6、[0047]	1-6
A	JP 2008-303163 A (花王株式会社) 2008. 12. 18, [0030]、[0 035] & WO 2008/149562 A1	1-6
P, X	JP 2016-108304 A (花王株式会社) 2016. 06. 20, 請求項 1-5、[0 044]、[0050] - [0052]、[0077]、実施例 1-9、 11-14、処方例 1-4 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2016-185921 A (株式会社コーセー) 2016. 10. 27, 請求項 1-5、 [0060] 実施例 7 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2016-104712 A (花王株式会社) 2016. 06. 09, 請求項 1-5、実 施例 16、[0128] - [0129] 実施例 52-53 & WO 2016/080056 A1	1-6
P, X	WO 2016/068300 A1 (株式会社 資生堂) 2016. 05. 06, 請求項 1-1 0、実施例 14-31 (ファミリーなし)	1-6
P, X	WO 2017/056506 A1 (株式会社 資生堂) 2017. 04. 06, 請求項 1-1 4、実施例 1-9、[0059] - [0060] 処方例 3-4 (ファ ミリーなし)	1-6