

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5698675号
(P5698675)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int. Cl.		F I	
A 6 1 K	8/27	(2006.01)	A 6 1 K 8/27
A 6 1 K	8/41	(2006.01)	A 6 1 K 8/41
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K 8/06
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q 17/04

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-539393 (P2011-539393)	(73) 特許権者	000000918
(86) (22) 出願日	平成22年11月5日(2010.11.5)		花王株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/069655		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(87) 国際公開番号	W02011/055771		〇号
(87) 国際公開日	平成23年5月12日(2011.5.12)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成25年9月25日(2013.9.25)		特許業務法人アルガ特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2009-255092 (P2009-255092)	(74) 代理人	100077562
(32) 優先日	平成21年11月6日(2009.11.6)		弁理士 高野 登志雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100096736
(31) 優先権主張番号	特願2009-267091 (P2009-267091)		弁理士 中嶋 俊夫
(32) 優先日	平成21年11月25日(2009.11.25)	(74) 代理人	100117156
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 及び平均板状比 3 以上である酸化亜鉛粉末を、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基若しくはフルオロアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物により表面処理した粉末、及び (B) 平均板状比が 3 未満の平均粒子径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末を含有し、前記 (A) と (B) の質量比 (A/B) が、 $1/2 \sim 10/1$ であることを特徴とする乳化化粧料。

【請求項2】

前記シラン化合物又はシラザン化合物が、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン及びオクチルジシラザンから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の乳化化粧料。

【請求項3】

前記シラン化合物又はシラザン化合物が、オクチルトリエトキシシラン及びオクチルトリメトキシシランから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の乳化化粧料。

【請求項4】

さらに、(C) ポリエーテル変性シリコーンを含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の乳化化粧料。

10

20

【請求項 5】

前記ポリエーテル変性シリコンが、パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性シリコンである請求項4記載の乳化化粧品。

【請求項 6】

さらに、(D)有機系紫外線吸収剤を含有する請求項1～5のいずれか1項記載の乳化化粧品。

【請求項 7】

前記(D)有機系紫外線吸収剤が、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、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、ジソディウム2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5,5'-ジサルフォベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-tert-ブチル-4'-メトキシ-ジベゾイルメタン、2,4,6-トリアニリノ-p-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン、アントラニル酸メンチル、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾチリアゾール、及び2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシルエステル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6記載の乳化化粧品。

10

【請求項 8】

前記(D)有機系紫外線吸収剤が、2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシルエステルである請求項6又は7記載の乳化化粧品。

20

【請求項 9】

さらに、(E)プルラン、デキストラン、シクロソフォラン、ラミナリン、シゾフィラン、レンチナン、アラビノガラクトサン、パーレイグルカン、リケナン、サクシノグリカン、キシログルカン、ローカストビーンガム、キサンタンガム、キトサン、プスツラン、カラギーナン、ヒアルロン酸及びその塩からなる群から選択される1種又は2種以上の多糖類を含有する請求項1～8のいずれか1項記載の乳化化粧品。

【請求項 10】

前記(E)多糖類がヒアルロン酸、ヒアルロン酸アルカリ金属塩又はキサンタンガムである請求項9記載の乳化化粧品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い紫外線防御効果を有し、経時安定性、使用感に優れた乳化化粧品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、UV-A領域(320～400nm)の紫外線が、皮膚の深部まで達し、光老化や皮膚癌を誘発する主な要因となることが指摘され、化粧品においてもUV-A領域の紫外線防御効果に対する要求が高まっている。

【0003】

40

従来から紫外線を防御するため、酸化チタンや酸化亜鉛等の無機粉体が用いられている。これらのうち、酸化亜鉛は、UV-B領域(290nm～320nm)だけでなく、UV-A領域における遮蔽力が比較的高いことから、近年、化粧品において多用されている。

紫外線防御効果を高めるため、平均粒子径が0.1µm以下の微粒子酸化亜鉛が用いられているが、この微粒子酸化亜鉛は、凝集しやすいために分散性が悪く、多量に配合した際には伸びが悪く、白浮きが生じ、使用性においても実用的ではなかった。

【0004】

かかる問題を解決するために、例えば、0.1µm以下の微粒子酸化亜鉛を無水ケイ酸で表面処理後、シリコン処理した粉末と、特定のポリオキシアルキレン変性ポリシロキ

50

サンとを用いることで、粉末の分散性に優れ、紫外線防御効果が高く、安定で、透明性、使用感も良好な日焼け止め化粧料が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、化粧料の滑らかなのびが不十分で使用感に劣り、汗や外部からの水に対する耐水性が十分なものではなく、化粧持ちの観点から満足のものではなかった。

【0005】

また、薄片状酸化亜鉛粉末を用いることで、透明性、紫外線防御効果が改善された皮膚外用剤が提案されている（特許文献2参照）が、粉体の分散性が十分でなく、配合した際の白浮きや使用感の点で満足できるものでなかった。

【0006】

かかる問題を解決するものとして、例えば、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の薄片状酸化亜鉛粉末と、平均粒子径 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の微粒子金属酸化物を特定比率で用いることで、優れた感触を有し、透明性が高く、かつ紫外線防御能に優れた化粧料が提案されている（特許文献3参照）。

また、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の薄片状酸化亜鉛と、短径が $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、長径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ で、粒子形状が紡錘状又は針状の微粒子酸化チタンを用いることで、肌上での伸び広がりが良く、高い透明性と紫外線防御効果を有する化粧料が提案されている（特許文献4参照）。

さらに、平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、平均板状比が3以上の薄片状亜鉛と、エーテル変性シリコンと、シリコン油を用いることで、使用感及び持続性に優れた油中水型乳化化粧料が提案されている（特許文献5参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2001-58934号公報

【特許文献2】特許第3073887号公報

【特許文献3】特許第3964780号公報

【特許文献4】特開平11-35440号公報

【特許文献5】特許第2578037号公報

【発明の概要】

【0008】

本発明は、(A)平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 及び平均板状比3以上である酸化亜鉛粉末を、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基若しくはフルオロアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物により表面処理した粉末を含有することを特徴とする乳化化粧料を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の乳化化粧料は、高い透明性及び紫外線防御効果を有しつつ、経時安定性が良好であるとともに、べたつき感がなく、しっとり感を有し、使用感に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】製造例2で得られたアルキルシラン（オクチルトリエトキシシラン）表面処理薄片状酸化亜鉛粉末の塗膜の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

【図2】製造例3で得られたシリコン（メチルヒドロロジエンポリシロキサン）表面処理薄片状酸化亜鉛粉末の塗膜の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

しかしながら、上記特許文献3及び4記載の粉体含有化粧料では、ある程度の透明性を維持したまま紫外線防御効果を得るには有効であったが、乳化化粧料とした場合には、その経時安定性が悪いという問題があった。

また、特許文献5においては、ある程度のなめらかな伸びは得られるが、油中水型乳化

10

20

30

40

50

化粧品中の揮発成分が揮発して化粧膜が形成されていく段階で、徐々にのびや広がりが悪くなり、化粧料の塗布中に急激なのびの重さを感じるがあった。また、経時安定性においても満足のいくものではなかった。

従って本発明は、紫外線防御効果、透明感、使用感及び経時安定性に優れる乳化化粧品を提供することを課題とする。

【0012】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 及び平均板状比3以上である酸化亜鉛粉末を、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基若しくはフルオロアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物により表面処理した粉末を乳化化粧品に用いることにより、高い透明性と紫外線防御効果を有しつつ、経時安定性、使用感に優れることを見いだした。

10

【0013】

以下、本発明の構成を詳述する。

【0014】

本発明で用いる粉末(A)は、平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 及び平均板状比3以上である酸化亜鉛粉末(以下、薄片状酸化亜鉛粉末という)を、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物により表面処理した粉末である。

ここで、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡写真中、任意の視野の任意の粒子20個について、長軸と短軸との相加平均を粒子径とみなした。平均粒子厚さは、透過型電子顕微鏡写真の同視野中の厚さを読み取り、読み取れるすべての粒子の厚さの算術平均より求めた。平均板状比は、(平均粒子径)/(平均粒子厚さ)により求め、小数点以下を四捨五入した値とした。

20

【0015】

本発明で用いる薄片状酸化亜鉛粉末の形状について、平均粒子径は、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。この平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は凝集して分散性を低下させ、 $1 \mu\text{m}$ を超える場合は透明性及び紫外線吸収性が低下する。

平均粒子厚さは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である。この平均粒子厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合は薄片状形態が崩れ易く、 $0.2 \mu\text{m}$ を超える場合は化粧品に配合した場合に不快感を生じさせるので、実用的ではない。

30

平均板状比は3以上であり、好ましくは5以上、さらに好ましくは7以上である。また平均板状比の上限は30以下が好ましい。この板状比が3未満の場合は透明性が低下する。

【0016】

本発明において、薄片状酸化亜鉛粉末に、さらに+2価以上の微量元素を含有させることが好ましい。ここで「含有する」とは、微量元素が薄片状酸化亜鉛粉末の表面又はその内部に結合・保持されていることを意味する。

40

+2価以上の微量元素としては、鉄、ジルコニウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、イットリウム等の金属が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても用いることもでき、組み合わせの例としては、ジルコニウムと鉄、ジルコニウムとマグネシウム、鉄とマグネシウム、鉄とカルシウム等を挙げることができる。微量元素の含有量は、紫外線防御能の点から、薄片状酸化亜鉛粉末に含有されている亜鉛量100モルに対して、 $0.005 \sim 1.0$ モルが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.5$ モルである。

【0017】

ここで、添加元素含有量は、一定量の乾燥粉体を6N塩酸に溶解し、一定容量に希釈した溶液を、ICP発光分析にかけることにより、亜鉛濃度及びその他の添加元素濃度を求

50

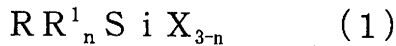
め、さらに亜鉛に対する添加元素のモル比として求めた。

【0018】

本発明で用いる炭素数1～20のアルキル基若しくはフルオロアルキル基を有し、無機酸化物と反応性を有するシラン化合物又はシラザン化合物としては、(1)炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基を有するアルコキシシラン化合物又はハロゲンシラン化合物、(2)炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基を有するシラザン化合物が挙げられる。これらのシラン化合物とシラザン化合物の例としては、下記一般式(1)で示されるシラン化合物、一般式(2)で示されるシラザン化合物が挙げられる。

【0019】

【化1】



10

【0020】

(nは0又は1の整数であり、Rは炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基(直鎖であっても分岐鎖であっても構わない)を示し、R¹は炭素数1～6のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子又はアルコキシ基を示す。)

【0021】

【化2】



20

【0022】

(R²～R⁷は炭素数1～20のアルキル基又はフルオロアルキル基(直鎖であっても分岐鎖であっても構わない)を示し、それぞれ独立又は同一であっても良い。)

【0023】

上記一般式(1)及び(2)中、R、R²～R⁷で示されるアルキル基又はパーフルオロアルキル基のうち、炭素数6～10のアルキル基又はパーフルオロアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、トリフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基等が好ましい。R¹としてはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

30

【0024】

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

40

【0025】

前記シラン化合物又はシラザン化合物による薄片状酸化亜鉛粉末の処理方法としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、低級アルコール等の有機溶媒中でシラン化合物又はシラザン化合物と薄片状酸化亜鉛粉末とを混合し、場合により微粉碎した後、有機溶媒を加熱や減圧により除去し、好ましくは80～250℃で加熱処理する方法等で、シラン化合物又はシラザン化合物を薄片状酸化亜鉛粉末の表面で反応性基(アルコキシ基、ハロゲン、

50

アミノ基等)にて化学反応させる方法が挙げられる。

【0026】

その他、特開2007-326902号公報に記載される方法により、薄片状酸化亜鉛粉末を特定のポリシロキサン化合物で被覆処理した後に、前記シラン化合物又はシラザン化合物を水中にて表面処理する方法も挙げられる。

【0027】

また、薄片状酸化亜鉛粉末の表面を、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウムなどの無機酸化物で予め被覆した後に、シラン化合物又はシラザン化合物を無機酸化物処理薄片状酸化亜鉛粉末に表面被覆する方法も挙げられる。無機酸化物処理薄片状酸化亜鉛粉末の製造方法としては、溶媒を用いた湿式処理方法やメカノケミカル法など、従来公知の処理方法が挙げられる。例えば、WO98-17730号公報に記載の方法により薄片状酸化亜鉛粉末表面にシリコン化合物を被覆し、焼成することによってシリカ被覆処理薄片状酸化亜鉛粉末を得る方法が挙げられる。

10

【0028】

シラン化合物又はシラザン化合物の薄片状酸化亜鉛粉末への被覆量は、用いられる薄片状酸化亜鉛粉末の総量に対して、3~15質量%であるのが好ましく、より好ましくは5~10質量%である。当該範囲内であれば、薄片状酸化亜鉛粉末表面にシラン化合物又はシラザン化合物が均一に被覆され、薄片状酸化亜鉛粉末表面でシラン化合物又はシラザン化合物が凝集や、析出することがない。

【0029】

20

本発明で用いる(A)シラン化合物又はシラザン化合物により表面処理した薄片状酸化亜鉛粉末は、乳化化粧料の総量に対して0.5~20質量%含有することが好ましく、特に1~18質量%含有するのが好ましい。当該範囲内であれば、粉末の分散性が良好で、製剤の粘度上昇も防止できる。

【0030】

本発明の乳化化粧料においては、前記(A)粉末に加えて、(B)平均粒子径0.01~1 μ mの酸化亜鉛粉末(以下、微粒子酸化亜鉛粉末という)を含有させるのが、高い透明性と紫外線防御効果を有しつつ、優れた経時安定性及び使用感を得るうえで、より好ましい。

【0031】

30

本発明に用いる(B)微粒子酸化亜鉛粉末の平均粒子径は、好ましくは0.01~1 μ mの範囲であり、より好ましくは0.012~0.2 μ m、さらに好ましくは0.015~0.1 μ mである。0.01 μ m未満では粉体の活性が高く、凝集性が強いため、実質的には二次粒子として本発明の適用範囲以上の粒子径を持つ粉体として挙動している場合が多い。また、1 μ mを超えると、製剤が不透明化しやすいなど光学的な問題が発生する場合がある。

【0032】

本発明で用いる(B)微粒子酸化亜鉛粉末の形状については、球状、棒状、紡錘状、針状、不定形状等が挙げられるが、平均粒子径が前記範囲にあれば任意の形状のものを使用することができる。ただし、前記薄片状酸化亜鉛粉末とは形状が相違するものが好ましく、より好ましくは平均板状比が3未満であり、さらに好適には2以下、特に好適には1.5以下の微粒子酸化亜鉛である。当該範囲内であれば、前記(A)シラン化合物等表面処理薄片状酸化亜鉛粉末と併用した際にも透明性が高く、紫外線防御効果も良好である。また、その形状は球状が特に好ましい。これらの微粒子酸化亜鉛粉末は、例えば、FINE X-25、FINE X-50、FINE X-75(堺化学社製)、MZ500シリーズ、MZ700シリーズ(テイカ社製)、ZnO-350(住友大阪セメント社製)として市販されている。

40

【0033】

これらの微粒子酸化亜鉛粉末は、上記薄片状酸化亜鉛粉末と同様のシラン化合物又はシラザン化合物を用いた表面処理や、その他従来公知の表面処理、例えば、フッ素化合物処

50

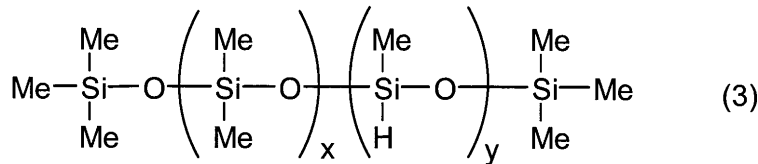
理、シリコーン処理、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理等によって事前に表面処理を行うことが好ましい。

【0034】

例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサンあるいは下記式(3)のメチルヒドロジェンポリシロキサン・ジメチルポリシロキサン共重合体を用いた表面処理、上記薄片状酸化亜鉛粉末と同様のシラン化合物又はシラザン化合物を用いた表面処理が挙げられる。これらのうち、好ましくは、上記薄片状酸化亜鉛粉末と同様のシラン化合物又はシラザン化合物を用いた表面処理である。

【0035】

【化3】



【0036】

(x、yは整数、 $1 \leq x + y \leq 60$)

【0037】

本発明で用いる(B)微粒子酸化亜鉛粉末は、乳化化粧料の総量に対して0.5~20質量%含有することが好ましく、特に好適には1~18質量%である。当該範囲内であれば、粉末の分散性が良好で、製剤の粘度上昇も防止できる。

【0038】

本発明において、(A)シラン化合物等で表面処理された薄片状酸化亜鉛粉末と(B)微粒子酸化亜鉛粉末の合計含有量は、乳化化粧料の総量に対して、1~30質量%とすることが好ましく、特に好適には2~20質量%である。当該範囲内であれば、使用感に優れ、経時安定性が良好である。

【0039】

本発明において、(A)シラン化合物等で表面処理された薄片状酸化亜鉛と(B)微粒子酸化亜鉛の配合比(質量比)は、(A)/(B)=1/2~10/1、好適には7/13~9/1、さらに好適には3/5~5/2である。当該範囲内であれば、高い透明性と紫外線防御効果が得られ、経時安定性にも優れ、塗布時に滑らかな感触が得られる。

【0040】

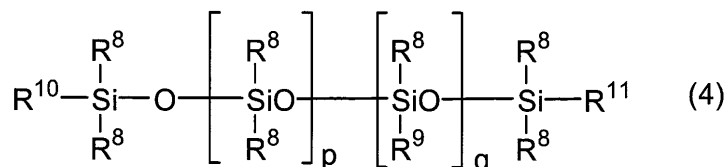
本発明においては、前記(A)粉末に加えて、(C)ポリエーテル変性シリコーンを含むのが、高い透明性と紫外線防御効果を有しつつ、優れた経時安定性、塗膜のなめらかさ、化粧効果の持続性を得るうえでより好ましい。なお、前記成分(B)と成分(C)は併用してもよい。

【0041】

(C)ポリエーテル変性シリコーンとしては、例えば、次の一般式(4)~(6)で表わされるものが挙げられる。

【0042】

【化4】



10

20

30

40

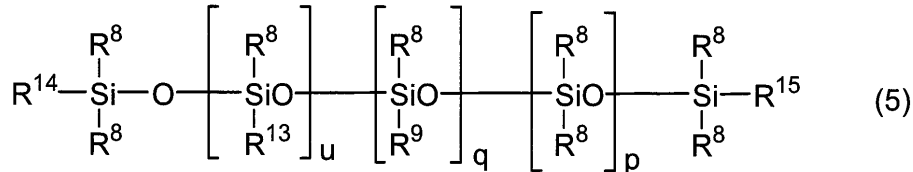
50

【 0 0 4 3 】

(式中、 R^8 は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^9 は式 $-(CH_2)_r-O-(C_2H_4O)_s-(C_3H_6O)_t-R^{12}$ (R^{12} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、 r は1～5の数、 s は1～50の数、 t は0～30の数)で表わされる基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は R^8 又は R^9 の何れか一つと同一の基を示し、 p 、 q は整数であって、 $p=5\sim 300$ 、 $q=1\sim 50$ を示す。ただし、 R^8 のすべてがフェニル基となることはない。)

【 0 0 4 4 】

【化5】



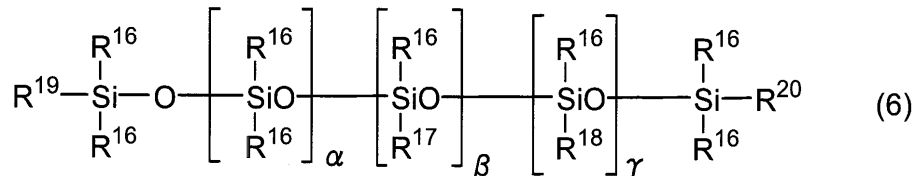
10

【 0 0 4 5 】

(式中、 R^8 、 R^9 、 p 及び q は前記と同じ意味を示し、 R^{13} は炭素数2～20のアルキル基を示し、 R^{14} 及び R^{15} は R^8 、 R^9 又は R^{13} の何れか一つと同一の基を示し、 u は整数であって、 $u=1\sim 30$ を示す。ただし、 R^8 のすべてがフェニル基となることはない)

【 0 0 4 6 】

【化6】



20

【 0 0 4 7 】

(式中、 R^{16} は同種又は異種の非置換又は置換の炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示し、 R^{17} は式 $-Q^1-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-R^{21}$ (Q^1 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^{21} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアセチル基、 x 、 y は整数であって、 $x=0\sim 100$ 、 $y=0\sim 100$ 、 $x+y=1$ である)で表される基又は炭素数1～10のフッ素置換アルキル基を示し、 R^{18} は式 $-Q^2-O-R^{22}$ (Q^2 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^{22} は炭素数8～30の炭化水素基)で表わされる基又は式 $-Q^3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-R^{23}$ (Q^3 は、炭素数2～6の炭化水素基、 R^{23} は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はアセチル機又はリン酸基又は硫酸基又はその塩、 x 、 y は前記と同じである)を示し、 R^{19} 及び R^{20} は R^{16} 、 R^{17} 又は R^{18} の何れか一つと同一の基を示し、 α 、 β 、 γ は整数であって、 $\alpha=0\sim 500$ 、 $\beta=1\sim 500$ 、 $\gamma=1\sim 500$ を示す)

30

【 0 0 4 8 】

なお、一般式(4)～(6)で表わされるポリエーテル変性シリコーンは、その目的を逸脱しない範囲で、シリコーン主鎖に分岐構造を有しており、ポリエーテル以外の官能基、例えばパーフルオロアルキルで共変性されていてもよい。

40

【 0 0 4 9 】

本発明で用いるポリエーテル変性シリコーンのうち、油中水型乳化化粧料として好ましいものはHLBが4～7の範囲にあるポリエーテル変性シリコーンであり、特に好ましくはHLBが4～7の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン(例えば、一般式(5)において、 R^{16} は同種又は異種の非置換又は置換の炭素数1～20のアルキル基又はアリール基、 R^{17} は炭素数1～10のフッ素置換アルキル基、 R^{18} は式 $-Q^3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-R^{23}$ (Q^3 は、炭素数2

50

~ 6 の炭化水素基、 R^{23} は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又はアセチル機又はリン酸基又は硫酸基又はその塩、 x 、 y は整数であって、 $x = 0 \sim 100$ 、 $y = 0 \sim 100$ 、 $x + y = 1$ ）、 R^{19} 及び R^{20} は R^{16} 、 R^{17} 又は R^{18} の何れか一つと同一の基、 z 、 w は整数であって、 $z = 0 \sim 500$ 、 $w = 1 \sim 500$ 、 $z + w = 1 \sim 500$ で表される化合物) である。パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンは、例えば、FPD4970、FPD6131 (共に信越化学工業社製) として市販されている。これらの物性値を表 1 に示す。

【0050】

【表 1】

	FPD4970	FPD6131
屈折率(25°C)	1.4228	1.4168
粘度(cs)	700	1320
比重(25°C)	1.041	1.035
HLB	6.1	5.3

10

【0051】

本発明で用いるポリエーテル変性シリコーンのうち、水中油型乳化化粧品として好ましいものは HLB が 8 ~ 18 の範囲にあるポリエーテル変性シリコーンである。

20

【0052】

本発明における (C) ポリエーテル変性シリコーンは、乳化化粧品の総量に対して 0.1 ~ 5 質量% 含有することが好ましく、特に好ましくは 0.3 ~ 3 質量% である。ポリエーテル変性シリコーンの含有量が当該範囲内であれば、保存安定性に優れ、また使用感に優れたものとすることができる。

【0053】

本発明の乳化化粧品には、紫外線防御能をさらに向上させるために (D) 有機系紫外線吸収剤を含有させることができる。本発明で用いる有機系紫外線吸収剤として、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, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、ジソ
 ディウム 2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ - 5, 5' - ジサルフォベンゾ
 フェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシ
 シベンゾフェノン、4 - tert - ブチル - 4' - メトキシ - ジベゾイルメタン、2, 4
 , 6 - トリアニリノ - p - カルボ - 2' - エチルヘキシル - 1' - オキシ) - 1, 3, 5
 - トリアジン、アントラニル酸メンチル、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)
 ベンゾチリアゾール、2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル) - 安息香
 酸ヘキシルエステル等が挙げられる。

30

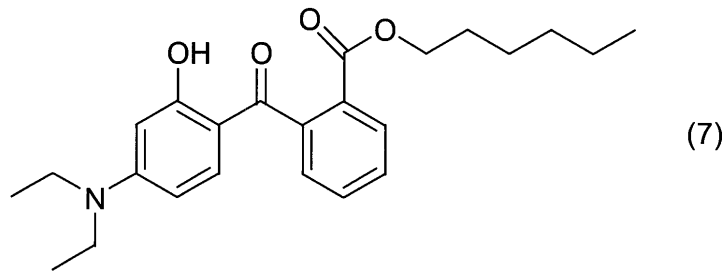
【0054】

本発明の乳化化粧品においては、これらの有機系紫外線吸収剤のうち、2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル) - 安息香酸ヘキシルエステルを配合した場合に、特に優れた紫外線防御効果とともに、べたつき感がなく良好な使用感が得られる。この 2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル) - 安息香酸ヘキシルエステルは下記の式 (7) により示される有機系紫外線吸収剤であり、ユビナール A plus (BSAF 社製) として市販されている。紫外線吸収は、約 354 nm を最大吸収波長とし、310 ~ 390 nm の範囲 (UV - A 領域) である。

40

【0055】

【化7】



【0056】

10

本発明において、有機系紫外線吸収剤の含有量は、乳化化粧料の総量に対して、0.01～20質量%とすることが好ましく、特に好適には0.05～10質量%である。当該範囲内であれば、紫外線防御効果に優れ、経時安定性が良好である。

その内、2-(4ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシルエステルの含有量は、0.01～8質量%とすることが好ましく、最も好適には0.05～3質量%である。

【0057】

また、本発明においては上記有機系紫外線吸収剤をポリマー粉末中に封止したものをを用いることも可能である。ポリマー粉末は中空であってもなくても良く、平均粒子径としては0.1～50 μ mの範囲にあれば良く、粒度分布はブロードであってもシャープであっても構わない。ポリマーの種類としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン樹脂、ナイロン、アクリルアミド樹脂等が挙げられる。これらのポリマー粉末中に、粉末質量の0.1～30質量%の範囲で有機系紫外線吸収剤を取り込ませた粉末が好ましい。

20

【0058】

本発明の乳化化粧料には、さらに使用感及び経時安定性を向上させるため種々の(E)多糖類を含有させることができる。

本発明で用いる多糖類としては、プルラン、デキストラン、シクロソフォラン、ラミナリン、シゾフィラン、レンチナン、アラビノガラクトン、パーレイグルカン、リケナン、サクシノグリカン、キシログルカン、ローカストビーンガム、キサンタンガム、キトサン、プスツラン、カラギーナン、ヒアルロン酸、又はその塩などが挙げられ、好ましくはヒアルロン酸、ヒアルロン酸アルカリ金属塩、キサンタンガムである。

30

【0059】

ヒアルロン酸は、ニワトリのトサカからの抽出、又は乳酸球菌の一種である *Streptococcus Zooepidemicus*、*Streptococcus equi* を変性して用いる発酵法などにより得られる、高粘性ムコポリサッカライドである。ヒアルロン酸FCHシリーズ(フードケミファ社製)、ヒアルロン酸液HAシリーズ(キューピー社製)として市販されている。

【0060】

40

本発明において、前記(E)多糖類の含有量は、乳化化粧料の総量に対して、0.0001～5質量%とすることが好ましく、特に好適には0.001～3質量%である。薄片状酸化亜鉛等と共に用いた場合でも、当該範囲内であればべたつき感がなく、経時安定性も良好である。

【0061】

本発明の乳化化粧料には、さらに水、油性成分、乳化剤の他に本発明の効果を損なわない範囲であれば、通常化粧料に配合される低級アルコール、フッ素化合物、樹脂、増粘剤、防菌防腐剤、香料、保湿剤、塩類、溶媒、酸化防止剤、キレート剤、中和剤、pH調整剤、昆虫忌避剤、生理活性成分等の成分を使用することができる。ここで、油性成分としては、シリコーン化合物、高級アルコール、油脂、エステル油、炭化水素油等が用いられ

50

る。また乳化剤としては各種界面活性剤が用いられる。

【0062】

本発明の乳化化粧料の用途としては、化粧料として特に制限なく利用できるが、シャンプー、リンス、コンディショナーなどの毛髪化粧料、洗顔料、クレンジング化粧料、日焼け止め化粧料、パック、マッサージ化粧料などの皮膚化粧料として好適に利用できる。これらのうち、特に日焼け止め化粧料、サンタン、化粧下地化粧料、紫外線防御能を有するファンデーション等に適用するのが好ましい。

【0063】

本発明の乳化化粧料の乳化型としては、油中水型乳化、水中油型乳化等の制限なく、様々な乳化型に応用できる。また、本発明の乳化化粧料の剤形としては、液状、乳液状、ク
10
リーム状、ペースト状、固形状、多層状などに適用が可能であり、さらにシート剤、スプレー剤、ムース剤としても適用できる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

説明にあたり、以下の実施例で用いた粉末の製造方法につき、説明する。

なお、実施例1、11、12、23は参考例であって、特許請求の範囲に包含されるものではない。

【0065】

製造例1（薄片状酸化亜鉛の製造）

硫酸亜鉛 1.6×10^{-1} モル、硫酸ナトリウム 3.8×10^{-2} モル及び微量元素の塩として硫酸第一鉄 1.6×10^{-4} モルを、 5×10^{-2} モル硫酸水溶液 315 ml に溶解した。次に、この溶液をホモミキサーにより 6000 r.p.m. で攪拌しながら、2N 水酸化ナトリウム水溶液 230 ml を 15 秒間で投入し (pH = 12.8)、沈殿を生成させたのち、10 分間攪拌を継続した。その後、100 で 90 分間熟成し、濾過、水洗し、230 で約 10 時間乾燥して、紫外線吸収性粉末を得た。このようにして得られた粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、薄片状粒子（平均粒子径 0.25 μm 、平均粒子厚さ 0.019 μm 、板状比 13、鉄元素含有量 0.11 mol %）であることを確認した。

【0066】

製造例2（アルキルシラン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末の製造）

薄片状酸化亜鉛粉末 93 質量部とオクチルトリエトキシシラン 7 質量部と、トルエンからなるスラリーを作成し、ピーズミル（シンマルエンタープライゼス社製ダイノミル）を用いて粉碎・解砕を行った。次いで、トルエンを減圧下に加熱留去した後、送風気流型乾燥機を用いて 150 にて 4 時間加熱処理し、オクチルトリエトキシシラン処理薄片状酸化亜鉛粉末を得た。

【0067】

製造例3（シリコーン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末の製造）

薄片状酸化亜鉛粉末 93 質量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン（KF-99P、信越化学工業社製）7 質量部とイソプロピルアルコールからなるスラリーを作成し、よく攪拌・粉碎した後、溶媒を減圧下に加熱留去し、空气中 150 で 4 時間加熱処理を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理薄片状酸化亜鉛粉末を得た。

【0068】

製造例4（アルキルシラン表面処理微粒子酸化亜鉛粉末の製造）

微粒子酸化亜鉛粉末（略球状、平均粒子径 0.02 μm ）93 質量部とオクチルトリエトキシシラン 7 質量部と、トルエンからなるスラリーを作成し、ピーズミル（シンマルエンタープライゼス社製ダイノミル）を用いて粉碎・解砕を行った。次いで、トルエンを減圧下に加熱留去した後、送風気流型乾燥機を用いて 150 にて 4 時間加熱処理し、オクチルトリエトキシシラン処理微粒子酸化亜鉛粉末を得た。

【0069】

10

20

30

40

50

製造例 5 (シリコン表面処理微粒子酸化亜鉛粉末の製造)

微粒子酸化亜鉛粉末(略球状、平均粒子径 $0.02\ \mu\text{m}$) 95質量部とメチルヒドロジェンポリシロキサン(KF-99P、信越化学工業社製) 5質量部とイソプロピルアルコールからなるスラリーを作成し、よく攪拌・粉碎した後、溶媒を減圧下に加熱留去し、空气中 150°C で4時間加熱処理を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン表面処理微粒子酸化亜鉛粉末を得た。

【0070】

製造例 6 (シリコン表面処理微粒子酸化チタン粉末の製造)

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

【0071】

試験例 1

製造例 2 及び製造例 3 の粉末にシクロメチコンを添加し、ディスペーで分散し、それぞれ粉体含量が10質量%の試料を作成した。それらをガラスプレート上にドクターブレード(YD型)にて膜厚 $6\ \mu\text{m}$ で塗布し、乾燥後の走査型電子顕微鏡(SEM)像を得た。

それぞれのSEM像を図1(製造例 2)及び図2(製造例 3)に示す。図1及び図2から明らかなように、本発明で用いるアルキルシラン(オクチルトリエトキシシラン)表面処理薄片状酸化亜鉛粉末で得られた塗膜は均一に高被覆な塗膜を実現しているのに対し、シリコン(メチルヒドロジェンポリシロキサン)表面処理薄片状酸化亜鉛粉末で得られた塗膜は、粉体が凝集している部分や微細な穴が存在し、均一な塗膜が得られないことがわかる。

【0072】

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 9

下記表 2 に記載した配合組成の油中水型乳化化粧品を下記の製法にて調製した。得られた乳化化粧品について、下記評価試験を行った。評価結果を合わせて表 2 に示す。

【0073】

(評価方法)

(1) 紫外線防御効果

S P Fアナライザー(Optometrics社)を用いてS P F値を測定し、以下の基準で示した。

〔UVB防御効果評価基準〕

- A : S P F 値が 4 0 以上
- B : S P F 値が 3 0 以上 4 0 未満
- C : S P F 値が 2 0 以上 3 0 未満
- D : S P F 値が 2 0 未満

〔UVA防御効果評価基準〕

- a : T (U V A) が 2 0 % 未満
- b : T (U V A) が 2 0 % 以上 2 5 % 未満
- c : T (U V A) が 2 5 % 以上

【0074】

ここで、T (U V A) は次式により定義されるものである。

【0075】

10

20

30

40

【数 1】

$$T(UVA)(\%) = \frac{\sum_{320}^{400} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{320}^{400} \Delta\lambda}$$

$\left\{ \begin{array}{l} T_{\lambda}: \text{波長}\lambda\text{における透過率}(\%) \\ \Delta\lambda: \text{測定波長間隔} \end{array} \right.$

【0076】

(2) 使用感

10

専門パネラーを評価項目ごとに10名ずつ用意し(但し、品目によりパネラーが重複する場合もある)、パネラーが製剤を実際に使用し、「塗布後の透明感がある」、「塗布時の滑らかさ」に関して、下記評価基準に従って評価を行い、全パネラーの合計点数から、以下の基準で示した。

〔パネラー評価基準〕

評価基準	点数
効果が高いように感じられる	5
効果が感じられる	4
効果がやや感じられる	3
効果がわずかしか感じられない	2
効果が感じられない	1

20

〔使用感評価結果〕

- A: 合計点数が40点以上
- B: 合計点数が35点以上40点未満
- C: 合計点数が25点以上35点未満
- D: 合計点数が25点未満

【0077】

(3) 経時安定性

各試料を60の恒温槽に1ヶ月間保管し、1ヶ月後の状態を観察し、以下の判定基準を用いて判定した。

30

〔保存安定性判定基準〕

- A: 変化なし
- B: やや粘度変化が見られる
- C: 明らかな粘度変化が見られる
- D: 分離している

【0078】

【表 2】

成分	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1 (A) アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2)	10	10	10	6	10	5	10	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2 薄片状酸化亜鉛(製造例1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	10	10	-	-	
3 シリコン処理薄片状酸化亜鉛(製造例3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	10	10	
4 (B) アルキルシラン処理微粒子酸化亜鉛(製造例4)	-	5	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	
5 (B) シリコン処理微粒子酸化亜鉛(製造例5)	-	-	-	-	-	-	10	1	5	-	-	15	-	-	10	-	5	5	-	
6 (B) シリコン処理微粒子酸化チタン(製造例6)	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	15	5	-	-	-	5		
7 ジメチルポリシロキサン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
8 メチルシクロポリシロキサン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
9 ハーフオルオアルキル・ポリオキシアシルキレン共変性シリコーン(注1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
10 モノメチルアミン酸ソルビタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
11 (D) パラメチルシロキサン-エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
12 (D) 2-(4-ジエチルアルミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシルエステル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
13 エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
14 精製水	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	パラ ランス	
配合比(薄片状酸化亜鉛/微粒子酸化亜鉛)	-	2	2	0.6	1	0.5	10	1.6	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価																				
使用感(塗布時の滑らかさ)	B	A	A	B	A	B	B	A	A	B	B	D	D	D	D	C	C	C	B	
(塗布後の透明感)	A	A	A	A	A	C	C	A	A	D	C	B	B	B	B	D	D	D	C	
経時安定性	A	A	B	A	A	B	A	B	B	D	C	B	C	C	C	D	D	C	C	
UVAカット効果	b	a	a	a	a	b	a	a	a	c	b	b	c	c	b	c	c	b	c	
UVBカット効果	C	A	A	B	A	B	A	A	A	D	C	C	B	C	C	D	D	C	B	

注1: FPD-6131 (信越化学工業社製)

(製造方法)

A：成分(1)～(12)を70℃で加熱溶解し、均一に混合する。

B：成分(14)を70℃に加熱する。

C：Aを攪拌しながら、Bを徐々に加えて予備乳化を行う。

D：Cを35℃までを冷却し、成分(13)を徐々に加え攪拌、ホモミキサーにて均一に混合した後、脱気、冷却を行い、乳化化粧料を得た。

【0080】

表1より、本発明の(A)シラン化合物処理薄片状酸化亜鉛粉末を含有する乳化化粧料は、高い紫外線防御効果を有し、経時安定性、透明感及び使用感も良好であることがわかる。粉体(A)に(B)微粒子酸化亜鉛を併用した本発明乳化化粧料の効果は特に顕著であった。

10

【0081】

実施例9～10、比較例10～11

下記表3に記載した配合組成の水中油型乳化化粧料を下記の製法にて調製した。得られた乳化化粧料について、上記評価基準に基づき、使用感(べたつき感のなさ、しっとり感がある)、経時安定性、紫外線防御効果に関する評価を行った。評価結果を合わせて表3に示す。

【0082】

【 表 3 】

	成分	実施例			比較例		
		9	10	10	10	11	11
1	(A) アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2)	10	10	10	-	-	-
2	(B) アルキルシラン処理微粒子酸化亜鉛(製造例4)	5	5	5	-	-	15
3	(D) パラメチルケイ皮酸2-エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
4	(D) 2-(4-ジエチルアルミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)-安息香酸ヘキシルエステル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5	ミスチン酸イソセチル	3	3	3	3	3	3
6	デカメチルシクロペンタンシロキサン	5	5	5	5	5	5
7	ジメチルポリシロキサン	5	5	5	5	5	5
8	アクリル酸ナトリウム・アクリロイルジメチルタウリン酸ナトリウム共重合体(注1)	3	3	3	3	3	3
9	エデト酸二ナトリウム	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
10	(E) キサンタンガム	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
11	(E) ヒアルロン酸	0.01	0.01	0.01	-	-	-
12	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
13	エタノール	10	10	10	10	10	10
14	フェノキシエタノール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
15	パラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価							
	使用感(べたつき感のなさ)	A	A	A	B	D	D
	(しっとり感)	A	A	A	B	C	C
	経時安定性	B	A	A	B	B	B
	UVAカット効果	a	a	a	c	b	b
	UVBカット効果	A	A	A	D	B	B

注1:SIMULGEL EG (SEPPIC社製)

【 0 0 8 3 】

(製造方法)

A : 成分 (1) ~ (7) を 7 0 で加熱溶解し、均一に混合する。

B : 成分 (8) ~ (1 2) を 7 0 で均一に溶解混合する。

10

20

30

40

50

C : Bを攪拌しながら、徐々にAを添加し、予備乳化する。

D : Cを40 まで冷却し、成分(13)~(15)を徐々に加え攪拌し、ホモミキサーにて均一に混合した後、脱気、冷却を行い、乳化化粧料を得た。

【0084】

UV-A領域に吸収を有する紫外線吸収剤の2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルは、油剤や溶剤に対する溶解性が悪く、金属酸化物と併用すると安定性が悪い、べたつき感が強いという問題があったが、本発明の構成を取ることによって、経時安定性を維持しつつ、良好な使用感が得られた。

【0085】

実施例11~20、比較例12~18

10

下記表4に記載した配合組成の油中水型乳化化粧料を下記の製法にて調製した。得られた乳化化粧料について、下記評価試験を行った。評価結果を合わせて表4に示す。

【0086】

(評価方法)

紫外線防御効果、及び経時安定性は、前記の実施例1~10の方法と同様にして評価した。

【0087】

(1)塗膜のなめらかさの評価

[試験方法]

平均動摩擦係数をハンディトライボマスター(トリニティラボ社製、Type:TL-201-Sa)を用いて測定した。

20

[測定法]

モデル皮膚(バイオプレート:ピューラックス社製)上に試験サンプル4mg/cm²を載せ均一に馴染むように塗布し、60分間室温で乾燥し、試験塗膜を得た。各サンプル塗膜の平均動摩擦係数を摩擦計(TL201Ts:トリニティラボ社製)にて、移動速度500mm/分、測定距離:50mm往路、荷重:200g/cm²の条件で測定した。尚、数値が小さいものほど、なめらかさに優れていることを意味し、下記の基準で示した。

[評価基準]

- a : 平均動摩擦係数が0.6未満
- b : 平均動摩擦係数が0.6以上0.7未満
- c : 平均動摩擦係数が0.7以上

30

【0088】

(2)化粧持続性(撥水性・撥油性)、塗布後の透明感の評価

専門パネラーを評価項目ごとに10名ずつ用意し(但し、品目によりパネラーが重複する場合もある)、パネラーが製剤を実際に使用し、「化粧持続性(撥水性・撥油性)」、「塗布後の透明感」に関して、下記評価基準に従って評価を行い、全パネラーの合計点数から、以下の基準で示した。

[パネラー評価基準]

評価基準	点数
効果が高いように感じられる	5
効果が感じられる	4
効果がやや感じられる	3
効果がわずかしか感じられない	2
効果が感じられない	1

40

[使用感評価結果]

- A : 合計点数が40点以上
- B : 合計点数が35点以上40点未満
- C : 合計点数が25点以上35点未満
- D : 合計点数が25点未満

50

【 0 0 8 9 】

【表 4】

成分	実施例										比較例							
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	12	13	14	15	16	17	18	
1 (A) アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2)	15	15	10	10	10	10	6	10	5	10	-	-	10	-	-	-	-	
2 薄片状酸化亜鉛(製造例1)																		
3 シリコーン処理薄片状酸化亜鉛(製造例3)																		
4 (B) アルキルシラン処理微粒子酸化亜鉛(製造例4)				5	5		10	10			15			5	5			
5 (B) シリコーン処理微粒子酸化亜鉛(製造例5)						5												
6 (B) シリコーン処理微粒子酸化亜鉛(製造例6)			5															
7 ジメチルポリシロキサン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
8 メチルシロキサン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
9 (C) ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体(注1)	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10 (C) パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキル共重合性シリコーン(注2)	1	-	1	1	-	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-	1	-	
11 モノメチルアミン酸ジメチル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
12 (D) パラ外キシ桂皮酸2-エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
13 (D) 2-(4-エチルフェニル)プロピルシロキサン(安息香酸ヘキシルエステル)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
14 エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
15 精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
配合比(薄片状金属酸化物/微粒子金属酸化物)	-	-	2	2	2	2	0.6	1	0.5	10	-	-	-	-	2	2	2	
評価	a	a	a	a	a	a	b	a	b	a	c	c	b	c	c	c	c	
使用感(塗膜のなめらかさ)	A	B	B	A	B	A	A	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	
(化装持続性)	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B	B	B	C	B	C	D	C	
(塗布後の透明感)	A	B	B	A	B	A	A	B	B	A	A	A	D	D	D	D	C	
経時安定性	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	a	a	c	b	
UVAカット効果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	D	C	
UVBカット効果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	D	C	

注1:BY22-008M 東レダウコーニング社製

注2:FPD-6131、信越化学工業社製

(製造方法)

A：成分(1)～(13)を70 で加熱溶解し、均一に混合する。

B：成分(15)を70 に加熱する。

C：Aを攪拌しながら、Bを徐々に加えて予備乳化を行う。

D：Cを35 までを冷却し、成分(14)を徐々に加え攪拌、ホモミキサーにて均一に混合した後、脱気、冷却を行い、油中水型乳化化粧料を得た。

【0091】

実施例21～23、比較例19～21

下記表5に記載した配合組成の油中水型乳化化粧料を下記の製法にて調整した。得られた乳化化粧料について、上記評価基準に基づき、使用感(塗膜の滑らかさ)、経時安定性

10

に関する評価を行った。評価結果を合わせて表5に示す。

【0092】

【表 5】

	成分	実施例					比較例						
		21	22	23	19	20	21	22	23	19	20	21	22
1	(A) アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2) 薄片状酸化亜鉛(製造例1)	10	10	15	-	-	-	-	-	-	-	-	10
2	(B) アルキルシラン処理微粒子酸化亜鉛(製造例4)	5	5	-	-	5	5	5	5	5	15	5	5
3	ジメチルポリシロキサン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
4	メチルシクロポリシロキサン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-
5	(C) パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性シリコーン(注2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	モノイソステアリン酸ソルビタン	-	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
7	(D) パラメキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8	(D) 2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	(D) オクトクリレン(注3)			0.5									
10	(D) 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(注4)			0.5									
11	エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
12	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	配合比(薄片状金属酸化物/微粒子金属酸化物)	2	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-	2
	評価												
	使用感(塗膜の滑らかさ)	a	a	a	c	c	c	c	c	c	c	c	b
	経時安定性	A	A	A	C	C	C	C	C	D	B	D	D

注3: パラソール340、DSMニュートリシヨンジヤパン社製
 注4: チノソルプS、チバスベシヤルテイケミカルズ社製

UV - A領域に吸収を有する紫外線吸収剤の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は、油剤や溶剤に対する溶解性が悪く、金属酸化物と併用すると安定性が悪い、べたつき感が強いという問題があったが、本願発明では経時安定性を維持しつつ、良好な使用感が得られた。

【0094】

(製造方法)

A：成分(1)～(10)を70 で加熱溶解し、均一に混合する。

B：成分(12)を70 に加熱する。

C：Aを攪拌しながら、Bを徐々に加えて予備乳化を行う。

D：Cを35 まで冷却し、成分(11)を徐々に加え攪拌、ホモミキサーにて均一に混合した後、脱気、冷却を行い、油中水型乳化化粧料を得た。 10

【0095】

以下に本発明の乳化化粧料の処方例を挙げる。いずれも高い透明感、紫外線防止効果を有しつつ、経時安定性、使用感に優れた乳化化粧料である。

【0096】

処方例1(日焼け止め油中水型乳化クリーム)

【0097】

(A)成分 (質量%)

1. アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2) 10.0

(B)成分 20

2. シリコーン処理酸化亜鉛(製造例5) 5.0

(D)成分

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 1.0

4. デカメチルシクロペンタシロキサン 25.0

5. ジメチコン 7.0

(SH200C Fluid 2cs 東レ・ダウコーニング社製)

(C)成分

6. ポリエーテル変性シリコーン 0.6

(BY22-008M 東レ・ダウコーニング社製、純分換算)

(D)成分 30

7. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル 4.0

8. モノイソステアリン酸ソルビタン 1.0

9. メチルフェニルポリシロキサン 3.0

(FZ-209 東レ・ダウコーニング社製)

10. イソノナン酸イソノニル 1.0

11. スクワラン 1.0

12. 1,3-ブチレングリコール 5.0

13. 黄酸化鉄 0.5

14. 塩化ナトリウム 1.0

(E)成分 40

15. ヒアルロン酸ナトリウム 0.1

16. 加水分解コラーゲン 0.01

17. グリチルレチン酸ステアリル 0.1

18. フェノキシエタノール 0.3

19. 香料 0.1

20. 精製水 残部

【0098】

処方例2(日焼け止め水中油型乳化化粧下地)

(A)成分 (質量%)

1. アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛(製造例2) 10.0 50

(B) 成分			
2 . シリコーン処理酸化亜鉛 (製造例 5)	1 0 . 0		
(D) 成分			
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	1 . 0		
(D) 成分			
4 . パラメトキシケイ皮酸 2 - エチルヘキシル	5 . 0		
5 . ミリスチン酸オクチルドデシル	2 . 0		
6 . ステアリン酸ソルビタン	0 . 3		
(C) 成分			
7 . 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 K F - 6 0 1 7 、 信越化学工業)	1 . 0		10
8 . ジメチコン (6 c s)	3 . 0		
9 . デカメチルシクロペンタシロキサン	1 0 . 0		
1 0 . スクワラン	3 . 0		
1 1 . ポリメチルシルセスキオキサン (平均一次粒径 4 . 5 μ m)	5 . 0		
1 2 . エタノール	1 0 . 0		
1 3 . ステアロキシ P G ヒドロキシエチルセルローススルホン酸 N a (ポイズ 3 1 0 、 花王社製)	0 . 5		
1 4 . エデト酸二ナトリウム	0 . 0 2		20
1 5 . グリセリン	5 . 0		
1 6 . 1 , 3 - ブチレングリコール	5 . 0		
1 7 . アセロラエキス (商品名 : アセロラ抽出物 B G 2 5 (丸善製薬社製))	1 . 0		
1 8 . ブルーンエキス (商品名 : ブルーン抽出液 W C (丸善製薬社製))	0 . 5		
(E) 成分			
1 9 . ヒアルロン酸	0 . 5		
2 0 . 香料	0 . 1		
2 1 . フェノキシエタノール	0 . 3		30
2 2 . 精製水	残 部		
【 0 0 9 9 】			
処方例 1 (日焼け止め油中水型乳化化粧品)			
(A) 成分	(質量 %)		
アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛 (製造例 2)	1 0 . 0		
(B) 成分			
アルキルシラン処理微粒子酸化亜鉛 (製造例 4)	5 . 0		
シリコーン処理酸化チタン (製造例 6)	5 . 0		
(C) 成分			
P E G - 9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン (K F - 6 0 2 8 信越化学工業社製)	2 . 0		40
ジメチコン (2 . 0 c s)	1 0 . 0		
メチルトリメチコン	2 0 . 0		
(D) 成分			
メトキシケイ皮酸オクチル	7 . 5		
(D) 成分			
2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル) - 安息香酸ヘキシルエステル	1 . 0		
有機変性ベントナイト	0 . 5		
イソノナン酸イソノニル	3 . 0		50

エタノール	5.0
防腐剤	適量
精製水	残部

【0100】

処方例2 (油中水型乳化クリーム)

(A) 成分	(質量%)	
アルキルシラン処理薄片状酸化亜鉛 (製造例2)	8.0	
(B) 成分		
シリコーン処理酸化亜鉛 (製造例5)	5.0	
(D) 成分		10
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	1.0	
デカメチルシクロペンタシロキサン	25.0	
ジメチコン (6cs)	3.0	
(SH200CF fluid 2cs 東レ・ダウコーニング社製)		
(C) 成分		
ポリエーテル変性シリコーン	0.6	
(BY22-008M 東レ・ダウコーニング社製、純分換算)		
(D) 成分		
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	7.5	
モノイソステアリン酸ソルビタン	1.0	20
メチルフェニルポリシロキサン	3.0	
(FZ-209 東レ・ダウコーニング社製)		
イソノナン酸イソノニル	1.0	
スクワラン	1.0	
3-ブチレングリコール	7.0	
キシロビオース	1.0	
(商品名:キシロビオースミクスチャー 北海道糖業社製)		
キウイエキス	0.5	
(商品名:ファルコレックスキウイ 一丸ファルコス社製)		
塩化ナトリウム	1.0	30
(E) 成分		
ヒアルロン酸ナトリウム	0.1	
加水分解コラーゲン	0.01	
グリチルレチン酸ステアリル	0.1	
フェノキシエタノール	0.3	
香料	0.1	
精製水	残部	

【0101】

尚、上記の実施例及び処方例において使用した香料の組成は表6に示す。

【0102】

40


【表6】

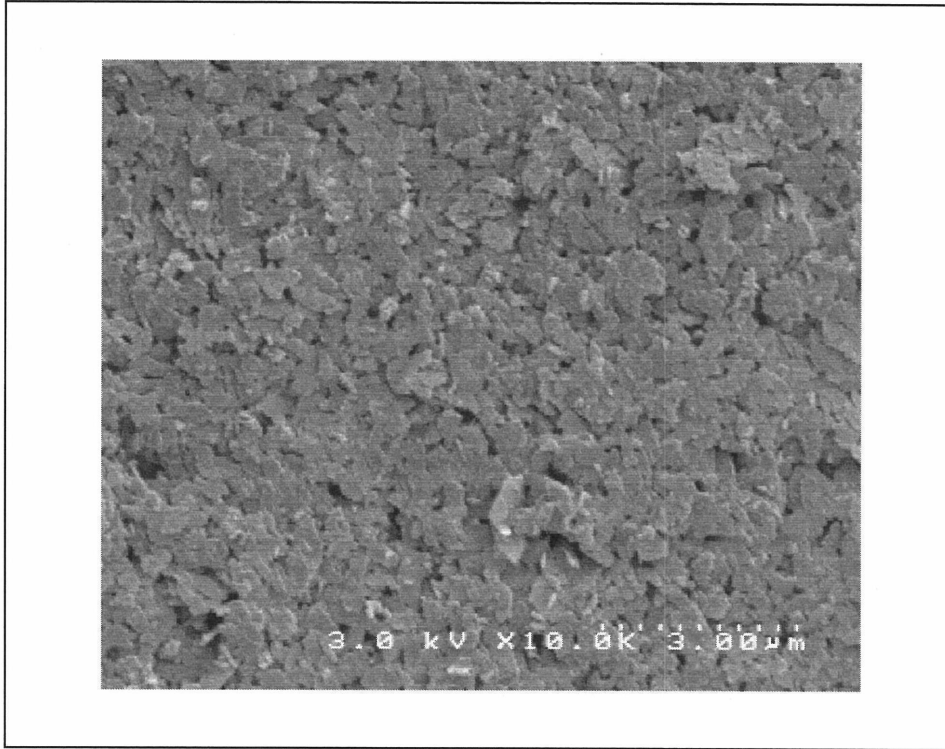
香料処方			
成分	質量%	成分	質量%
ターピネオール	10.00	バニリン	2.00
ターピニルアセテート	2.00	エチルバニリン	0.10
セピオネート	60.00	ムスコン	0.50
メチルジヒドロジャスモネート	250.00	エチレンブラシレート	42.00
インドール	0.05	4,6,6,7,8,8-ヘキサメチル -1,3,4,6,7,8-ヘキサハイ ドロシクロペンタベンゾピラン	60.00
2-メチル-3-(3,4-メチレンジオキシ-フェ ニル)-プロパナール	3.00	シクロペンタデカノリッド	20.00
ヒドロキシシトロネラール	20.00	アンブレットライド	1.00
ヒドロキシシトロネロール	10.00	γ-ウンデカラクトン	0.40
p-t-ブチル-α-メチルヒドロシ ンナミックアルデヒド	35.00	γ-デカラクトン	0.10
4-(4-ヒドロキシ-4-メチル-ペンチル)-3- シクロヘキセン-1-カルボキシア ルデヒド	75.00	4-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブ タノン	0.50
3-メチル-5-フェニルペンタノール	20.00	ムスケトン	0.10
フェニルエチルアルコール	10.00	スカトール	0.01
α-ヨノン	10.00	シスジャスモン	0.05
β-ヨノン	20.00	フェニルエチルアセテート	0.10
γ-メチルヨノン	10.00	シベトン	0.20
ジヒドロ-β-ヨノン	25.00	γ-ノナラクトン	0.05
ベンジルサリチレート	150.00	α-サンタロール	0.20
シス-3-ヘキセニルサリシレート	30.00	β-サンタロール	0.20
オイゲノール	0.80	オイゲニルアセテート	0.10
シンナミックアルコール	5.00	α-ヘキシルシンナミックアルデ ヒド	20.00
シンナミックアルデヒド	0.50	α-ダマスコン	0.04
グアイオールアセテート	1.00	β-ダマスコン	0.02
グアイオール	0.50	β-ダマセノン	0.01
セドレニルアセテート	5.00	δ-ダマスコン	0.01
セドリルメチルケトン	30.00	ローズアブソリュート	0.50
6,7-ジヒドロ-1,1,2,3,3-ペンタメチル- 4(5H)-インダン	2.00	ローズオイル	4.50
ベチバーアセテート	10.00	サンダルウッドオイル	2.00
3-メチル-5-(2,3,3-トリメチル-3-シクロ ペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール	2.00	ラブダナムアブソリュート	0.05
2-エチル-4-(2,3,3-トリメチル-3-シクロ ペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール	0.80	シストアブソリュート	0.01
イソボルニルシクロヘキサノール	35.00	ベチバーオイル	0.50
ヘリオトロピン	10.00	ガヤックウッドオイル	0.10
クマリン	2.00	合計	1000.00


10

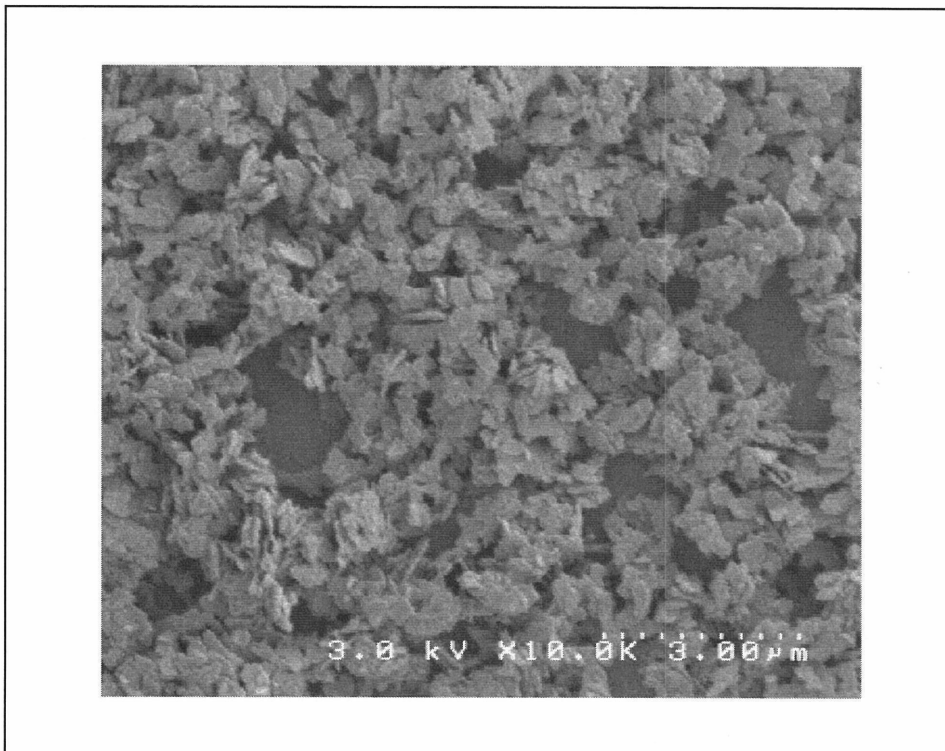
20

30

【 1】



【 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 健一
神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 株式会社カネボウ化粧品内
- (72)発明者 福井 崇
東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 針生 泰史
神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 株式会社カネボウ化粧品内

審査官 弘實 謙二

(56)参考文献 特開2000-297005(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K8/00 - 8/99

A61Q1/00 - 90/00

CAplus/REGISTRY(STN)