(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3725181号

(P3725181)

(45)発行日　平成17年12月7日(2005.12.7)　(24)登録日　平成17年9月30日(2005.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I
A61K 7/42	A61K 7/42
// C01G 9/02	C01G 9/02
C01G 23/047	C01G 23/047

請求項の数 9　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-266307
(22)出願日	平成4年10月5日(1992.10.5)
(65)公開番号	特開平5-201844
(43)公開日	平成5年8月10日(1993.8.10)
審査請求日	平成11年9月29日(1999.9.29)
審判番号	不服2004-14768(P2004-14768/J1)
審判請求日	平成16年7月15日(2004.7.15)
(31)優先権主張番号	9121153 2
(32)優先日	平成3年10月4日(1991.10.4)
(33)優先権主張国	英国(GB)

(73)特許権者　590000341
インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
イギリス国，ロンドン　ダブリュー１ユー　３　エーエヌ，マンチェスター　スクエア　２０
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100107504
弁理士　安藤　克則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】日焼け止めの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

日焼け止め剤の製法において、

粒状粉砕媒体及び油のための有機分散剤の存在下、該油中で粒状酸化亜鉛を粉砕して分散物を形成し、

前記粒状酸化亜鉛が０．００５～０．１５μの平均粒径を有し、前記分散物が可視光線に対し実質的に透明であり、紫外線に対する吸収性を有し、３０８nmの波長での吸光係数〔E(308)〕が少なくとも９リットル/g/cmであり、３６０nmの波長での吸光係数〔E(360)〕が少なくとも９リットル/g/cmであり、E(360)：E(308)の比が０．７５：１～１．５：１の範囲にあるようになる時間の間、前記粉砕工程を継続し、

前記粒状粉砕媒体を前記分散物から分離し、次いで

前記分散物を一種以上の化粧品として許容出来る材料と混合する、

諸工程を含む上記製法。

【請求項２】

日焼け止め剤の製法において、

粒状粉砕媒体及び油中の酸化亜鉛のための有機分散剤並びに前記油中の二酸化チタンのための有機分散剤の存在下、前記油中で前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンを粉砕し、

前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンが夫々０．００５～０．１５μの平均粒径を有し、混合酸化物分散物を形成し、前記分散物が可視光線に対し実質的に透明で、紫外

線に対する吸収性を有し、３０８nmの波長での吸光係数〔Ｅ(308)〕が少なくとも１５リットル/g/cmであり、３６０nmの波長での吸光係数〔Ｅ(360)〕が少なくとも１０リットル/g/cmであり、Ｅ(360)：Ｅ(308)の比が０．３：１～１．５：１の範囲にあるようになる時間の間、前記粉砕工程を継続し、

前記粒状粉砕媒体を分散物から分離し、次いで

前記分散物を一種以上の化粧品として許容出来る材料と混合する、

諸工程を含む上記製法。

【請求項３】

二酸化チタンの粒子が実質的に球形であり、０．０１～０．０３μの範囲の平均直径を有する、請求項２記載の方法。

【請求項４】

二酸化チタンの粒子が針状であり、０．０２～０．１μの範囲の平均最大粒径を有する、請求項２又は３に記載の方法。

【請求項５】

酸化亜鉛の粒子が実質的に球状であり、０．０１～０．１μの範囲の平均直径を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

酸化亜鉛の粒子が針状であり、０．０５～０．１２μの範囲の平均最大粒径を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

混合酸化物分散物であって、

粒状粉砕媒体及び油中の酸化亜鉛のための有機分散剤並びに前記油中の二酸化チタンのための有機分散剤の存在下、前記油中で前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンを粉砕し、

前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンが夫々０．００５～０．１５μの平均粒径を有し、これら粒状物の量は、前記分散物の全固体含有量が３０重量%より多くなるような量であり；可視光線に対し実質的に透明であって、紫外線に対する吸収性を有し、３０８nmの波長での吸光係数〔Ｅ(308)〕が少なくとも１５リットル/g/cmであり、３６０nmの波長での吸光係数〔Ｅ(360)〕が少なくとも１０リットル/g/cmであり、Ｅ(360)：Ｅ(308)の比が０．３：１～１．５：１の範囲にあるようになる時間の間、前記粉砕工程を継続することを含む方法によって製造された、上記混合酸化物分散物。

【請求項８】

化粧品又はスキンケアーの調合品の製造において、請求項７に記載の混合された酸化物分散物を使用する方法。

【請求項９】

前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンが夫々０．００５～０．１５μの平均粒径を有し、混合酸化物分散物を形成し、前記分散物が可視光線に対し実質的に透明で、紫外線に対する吸収性を有し、３０８nmの波長での吸光係数〔E(308)〕が少なくとも１５リットル/g/cmであり、３６０nmの波長での吸光係数〔E(360)〕が少なくとも１０リットル/g/cmであり、〔E(360)〕：〔E(308)〕の比が０．３：１～１．５：１の範囲にあり、かつ、５２４nmの波長での吸光係数〔E(524)〕が４．６リットル/g/cm以下であるようになる時間の間、前記粉砕工程を継続する、請求項２記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、日焼け止め剤（sunscreen,日焼け止め）の製法に関し、詳しくは酸化亜鉛の分散物を含有する日焼け止め剤の製法に関する。

【０００２】

屋外でのレジャー活動をする人々の数が一般に増大し、日光に曝されることが多くなり、そのような露出に伴われる健康問題に益々注意が払われるようになってきたため、効率の

高い効果的な日焼け止め調合品が要求されるようになってきている。理想的な日焼け止めは、ＵＶＢ輻射線（波長290 ～320 nm）及びＵＶＡ輻射線（波長320 ～400 nm）の両方に対して保護を与えることができるものであると言うことが現在広く認められている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ＵＶＡ及びＵＶＢ輻射線に対し釣り合った保護を与える日焼け止めを製造する効果的な方法を与えることにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明による日焼け止めの製造方法は、粒状酸化亜鉛を油中で、粒状粉砕媒体及び前記油中での前記酸化亜鉛のための有機分散剤を存在させて粉砕して分散物を形成し、前記粉砕を、前記粒状酸化亜鉛が0.005 ～0.15μの平均粒径を有し、分散物が可視光線に対し実質的に透明で、紫外線に対する吸収性を有し、308 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(308)〕が少なくとも９リットル/g/cm であり、360 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(360)〕が少なくとも９リットル/g/cm であり、Ｅ(360)：Ｅ(308)の比が0.75：１～1.5 ：１の範囲にあるようになる時間継続し、前記粒状粉砕媒体を分散物から分離し、前記分散物を一種類以上の化粧品として許容出来る材料と混合することからなる。

【０００５】

本発明の好ましい方法として、酸化亜鉛と二酸化チタンとの混合物を含む分散物が製造される。

【０００６】

本発明の好ましい態様による日焼け止めの製造方法は、粒状酸化亜鉛及び粒状二酸化チタンを油中で、粒状粉砕媒体及び前記油中の前記酸化亜鉛のための有機分散剤及び前記油中の前記二酸化チタンのための有機分散剤を存在させて粉砕し、前記粉砕を、前記粒状酸化亜鉛及び前記粒状二酸化チタンが夫々0.005 ～0.15μの平均粒径を有し、混合酸化物分散物を形成し、前記分散物が可視光線に対し実質的に透明で、紫外線に対する吸収性を有し、308 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(308)〕が少なくとも15リットル/g/cm であり、360 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(360)〕が少なくとも10リットル/g/cm であり、Ｅ(360)：Ｅ(308)の比が0.3 ：１～1.5 ：１の範囲にあるようになる時間継続し、前記粒状粉砕媒体を分散物から分離し、前記分散物を一種類以上の化粧品として許容出来る材料と混合することからなる。

【０００７】

上記好ましい方法で形成される混合酸化物分散物は、酸化亜鉛と二酸化チタンとを同時に粉砕するか、又は二つの酸化物を別々に粉砕し、然る後、それによって生成したそれら分散物を混合することによって製造することができる。酸化物を別々に粉砕した場合、それらを一緒に混合する前に、粒状粉砕媒体を分散物の一方又は両方から除去する。

【０００８】

本発明の方法に従って製造される日焼け止めは、ＵＶＡとＵＶＢの両方の輻射線からの保護を与えるが、二酸化チタンを使用することによって、ＵＶＡ及びＵＶＢに対する吸収性の釣り合いに対し、酸化亜鉛単独の場合よりも一層大きな融通性を与えることができる。

【０００９】

酸化亜鉛、又は酸化亜鉛と二酸化チタンの量は、製造される日焼け止めの種類及びその希望の日焼け止め効果に依存する。しかし、分散物中の固体含有量を大きくする方が望ましい。なぜなら、それによってその分散物から広範な最終生成物を製造することができるようになるからである。

【００１０】

本発明の方法で用いるのに適した30重量％より多い酸化亜鉛を含む酸化亜鉛分散物を同時出願中の特許出願に記載してある。

【００１１】

好ましい方法は混合酸化物分散物を用い、その好ましい方法で用いられる新規な分散物は

、油と、0.005 ～0.15μの平均粒径を有する酸化亜鉛粒子と、0.005 ～0.15μの平均粒径を有する二酸化チタン粒子と、前記油中の前記粒子のための有機分散剤とからなり、前記粒子の量は、前記分散物の全固体含有量が30重量％より多くなるような量であり、前記分散物は、可視光線に対し実質的に透明で、紫外線に対する吸収性を有し、308 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(308)〕が少なくとも15リットル/g/cm であり、360 nmの波長での吸光係数〔Ｅ(360)〕が少なくとも10リットル/g/cm であり、Ｅ(360)：Ｅ(308)の比が0.3 ：１～1.5 ：１の範囲にある。

【００１２】

この混合酸化物分散物は、40重量％より大きな全固体含有量を有するのが好ましい。なぜなら、この大きな固体含有量によって最終的日焼け止めを配合する際の融通性が得られるからである。

【００１３】

粒状酸化亜鉛、及び好ましい態様として、粒状二酸化チタンは、粒子が0.005 ～0.15μの平均粒径を持つようになるまで油中で粉砕し、粒子が実質的に球形である場合には、この大きさは直径を表すものと取ることができる。しかし、本発明は、非球形の粒子を使用することも包含するので、そのような場合には粒径は最大径を指すものとする。酸化亜鉛の粒子は、それらが実質的に球形の場合には、好ましくは0.01～0.1 μの範囲、最も好ましくは0.03～0.07μの範囲の平均粒径を有する。二酸化チタンの粒子は、それらが実質的に球形の場合には、0.01～0.03μの範囲の平均粒径を有する。針状の形を有する粒子の場合には、平均最大粒径は、酸化亜鉛については0.05～0.12μの範囲にあり、二酸化チタンの場合には0.02～0.1 μの範囲にあるのが好ましい。

【００１４】

本発明で用いられる粒子は、希望により、例えば、アルミニウム、珪素、チタン、ジルコニウム、マグネシウム、又は亜鉛の酸化物又は含水酸化物の一種類以上で被覆してもよく、或は被覆しなくてもよい。

【００１５】

酸化亜鉛粒子又は酸化チタン粒子又はそれらの両方に有用な一つの好ましい被覆は、アルミニウムの酸化物又は含水酸化物及び珪素の酸化物又は含水酸化物から形成される。酸化アルミニウム及び酸化珪素の被覆が二酸化チタン粒子の上に存在する場合、Al_2O_3 ：SiO_2 の重量比が少なくとも1.0 で、4.5 以下であるのが好ましく、一層好ましくはその比は1.5 ～3.5 の範囲にある。酸化亜鉛粒子の場合には、被覆はアルミニウム及び珪素の酸化物を、少なくとも0.5 で、4.5 以下のAl_2O_3 ：SiO_2 の重量比で含むのが好ましく、一層好ましくはその比は0.5 ～3.5 の範囲にある。

【００１６】

そのようなアルミニウム及び珪素の酸化物の被覆を用いる場合には、存在する被覆の実際の量は、Al_2O_3 として表したアルミニウムの酸化物又は含水酸化物の量が固体〔酸化亜鉛及び（又は）二酸化チタン〕の重量に基づいて1.0 ～30.0重量％であり、好ましくは固体〔酸化亜鉛及び（又は）二酸化チタン〕の重量に基づいて3.0 ～15.0重量％のAl_2O_3 になるような量である。従って、珪素の酸化物又は含水酸化物の量は、酸化物又は含水酸化物の被覆量の比率を、特定化した範囲内に維持するのに必要な量になり、一般的に言って珪素の酸化物又は含水酸化物の重量は、固体〔酸化亜鉛及び（又は）二酸化チタン〕に基づいて0.2 ～20.0重量％のSiO_2 の範囲、好ましくは1.5 ～7.0 重量％の範囲になる。

【００１７】

もし望むならば、粒状材料は、有機珪素化合物、例えば重合体有機珪素化合物の如き有機材料の一種類以上の被覆を持っていてもよい。存在してもよい他の有機被覆剤は、ポリオール、アミン又はアルカノールアミンである。

【００１８】

本発明で用いられる粒状酸化亜鉛は、どのような適当な方法によって形成してもよく、典型的な方法は亜鉛を溶融し、蒸発させた後、気相で酸化するフランス法(French Method)

、亜鉛鉱石を焼結し、コークスで還元し、このようにして得られた亜鉛を酸化して酸化亜鉛にするアメリカ法、及び塩化亜鉛又は硫酸亜鉛の如き水溶性亜鉛塩を結晶化し、次に焼結により酸化亜鉛に転化する湿式法である。

【００１９】

二酸化チタン粒子は、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、又は無定形でもよい。それらはどのような適当な方法によって形成してもよい。典型的な方法には、四塩化チタン、有機又は無機チタネートの如き適当なチタン化合物の加水分解、又は酸化可能なチタン化合物を気相で酸化することを含んでいてもよい。

【００２０】

典型的な方法として、チタン含有量鉱石を濃硫酸で消化し、消化ケーキ(cake)を水又は希酸に溶解し、硫酸チタニル溶液を生成させる。硫酸チタニル溶液の加水分解により、含水二酸化チタンの沈澱物を生成し、可溶性鉄化合物は溶液中に残留する。含水二酸化チタンを中和し、適当な不純物濃度まで洗浄し、もし望むならば、水酸化ナトリウムで処理し、次に塩酸で処理して針状二酸化チタン生成物を形成する。

【００２１】

本発明の方法では、上で規定したような吸光係数Ｅ(308）及びＥ(360）が特定化された値に達するまで油中で粒子を粉砕する。酸化亜鉛を単独で用いる場合、Ｅ(308）は９リットル/g/cm より大きく、Ｅ(360）は９リットル/g/cm より大きく、好ましくは10リットル/g/cm より大きい。一層好ましくはＥ(308）及びＥ(360）の両方が12リットル/g/cm より大きく、最も好ましくはＥ(308）及びＥ(360）の両方が12～30リットル/g/cm である。混合酸化物分散物が本発明の好ましい態様に従い形成される場合、分散物のＥ(308）は少なくとも15リットル/g/cm であり、好ましくは15～55リットル/g/cm であり、分散物のＥ(360）は少なくとも10リットル/g/cm であり、好ましくは12～25リットル/g/cm である。

【００２２】

比Ｅ(360）：Ｅ(308）は、本発明の方法で製造された分散物のＵＶＡ及びＵＶＢの光に対する相対的吸収性についての指示を与える。酸化亜鉛が唯一の使用粒状材料である場合、この比は0.75：１～1.5 ：１の範囲にあり、好ましくは0.9 ：１～1.2 ：１の範囲にある。好ましい方法として、混合酸化物分散物のための比Ｅ(360）：Ｅ(308）は0.3 ：１～1.5 ：１の範囲にあり、好ましくは0.5 ：１～1.2 ：１の範囲にある。

【００２３】

油は、化粧品日焼け止め調合品中に価値があると認められるどのような油でもよい。そのような油は通常植物油、例えば、脂肪酸グリセリド、脂肪酸エステル、脂肪アルコールであり、典型的な例はひまわり油（脂肪酸グリセリド）、ひまし油、オレイン及びリノールグリセリド、オレイルアルコール、イソプロピルパルミテート、ペンタエリトリトールテトラカプリレート／カプレート、ココナッツ脂肪酸のプロピレングリコールジエステル及びペンタエリトリトールテトライソステアレートである。

【００２４】

酸化亜鉛、又は好ましい方法として酸化亜鉛と二酸化チタンとの粉砕を油中で粉砕するのに用いられるミルは、その生成物を粉砕するのに粒状粉砕媒体を用いるものである。そのようなミルは一つ以上の撹拌器を具え、粉砕媒体として砂、ガラスビーズ、セラミックビーズ、又は他の粒子を用いたビーズ(bead)ミルである。

【００２５】

高速度で作動するミルが特に有用であり、ミルの大きさにより、2500回転／分間(rpm）の程度の速度は異常なものではない。例えば、1000rpm ～6000rpm の速度で作動するミルが適切である。撹拌器の先端速度が10メートル／秒まで、及びそれを越えることがある撹拌器ミルも有用である。もし望むならば、ミルを冷却してもよい。分散物の成分は高速撹拌器を用いて予め混合してもよく、或は油を最初にミルに入れ、次に続いて酸化亜鉛及び（又は）二酸化チタン、及び有機分散剤を一緒に油に添加してもよい。必要な時間粉砕を行なった後、分散物を狭い間隙を通して篩にかけることにより、粉砕媒体から分離する。

【００２６】

本発明の方法で製造される分散物は、選択された油中への粒状酸化亜鉛、又は酸化亜鉛と二酸化チタンの分散を促進するため有機分散剤を含んでいる。多くの種類の有機分散剤が開発されており、油状媒体への粒子の分散を促進するのに用いるため入手することができる。典型的には分散剤は、式ＸＣＯＡＲ（式中、Ａは二価の架橋基であり、Ｒは主に第二又は第三アミノ基、又は酸とそれらとの塩、又は第四アンモニウム塩基であり、Ｘはポリエステル鎖の残基であり、それは－ＣＯ－基と一緒になって、式ＨＯ－Ｒ′－ＣＯＯＨのヒドロキシカルボン酸から誘導される）を有するものにすることができる。典型的な分散剤の例として、リシノール酸、ヒドロキシステアリン酸、12－ヒドロキシステアリン酸の外に少量のステアリン酸及びパルミチン酸を含んだ水素化ひまし油脂肪酸を基にしたものである。

【００２７】

一種類以上のヒドロキシカルボン酸のポリエステル又は塩である分散剤を用いることもできる。これらのポリエステルもヒドロキシカルボン酸と、ヒドロキシ基を含まないカルボン酸から形成してもよい。種々の分子量の化合物を用いることができる。

【００２８】

他の適当な分散剤は、６～22Ｃ飽和又は不飽和脂肪酸を基にした脂肪酸アルカノールアミドとカルボン酸とのモノエステル及びそれらの塩である。アルカノールアミドは、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、又はアミノエチルエタノールアミンを基にするものである。別の分散剤は、アクリル酸又はメタクリル酸の重合体又は共重合体、例えば、そのような単量体のブロック共重合体を基にするものである。

【００２９】

同様な一般的形態の別の分散剤は、エトキシル化燐酸エステルを基にしたものの如き置換基ラジカル中にエポキシ基を有するものである。

【００３０】

分散剤は、そのようなものとして特別に入手することができる超分散剤として商業的に言及されているものの一つでもよく、特に有用な型の超分散剤はポリヒドロキシステアリン酸である。

【００３１】

本発明の好ましい方法として、酸化亜鉛及び二酸化チタンを分散させる。各酸化物に対し異なった分散剤を用いてもよいが、両方の酸化物を分散させるのに一種類の分散剤を用いるのが好ましい。

【００３２】

本発明の方法の生成物は、化粧品又はスキンケアーの調合品に用いられるので、成分のもつ毒性及び刺激性は許容可能な程度でなければならない。

【００３３】

分散剤の使用量は種々の因子に依存するが、一般に粒状材料の重量に基づき５重量％～35重量％、好ましくは５～20重量％の量が用いられる。

【００３４】

本発明の方法の第一段階により製造さる分散物は、便利な形の紫外線吸収剤を与え、それは次に一種類以上の化粧品として許容出来る材料と一緒に混合し、種々の形の化粧品組成物を調製する。

【００３５】

例えば、ファンデーションは、分散物と、希望により増量(loading) 顔料、着色顔料、油、及び成形剤と一緒に混合することにより調製する。クリームは、分散物と、油、水及び乳化剤とを混合することにより調製する。ローションは、分散剤と、油、水、可溶化剤及び低級アルコールとを混合することにより調製する。口紅は、分散剤と油及び着色剤とを混合することにより調製する。

【００３６】

通常、香料、酸化防止剤、湿潤剤、腐食防止剤の如き更に別の成分を、エマルジョン及び他の成分と一緒に混合し、商業的日焼け止めを製造する。

【００３７】
典型的には、日焼け止めを製造する一般な方法では、上で記載したように調製した分散物を油相と混合し、第一相（相Ａ）を形成し、第二相（相Ｂ）を水、トリエタノールアミン、カルボポール(Carbopol)981 として販売されているアクリル酸と長鎖アルキルメタクリレートとの共重合体の２％水溶液を混合することにより調製する。相Ａ及び相Ｂを別々に80℃に加熱し、相Ａを相Ｂに撹拌しながらゆっくり添加する。混合物を撹拌しながら冷却し、温度が55℃に達した時、滑らかで光沢がでるまで機械的混合によりそれを乳化する。乳化した混合物を更に撹拌しながら45℃に冷却し、保存剤を添加した後、撹拌しながら室温へ最終的に冷却する。
【００３８】
特定の日焼け止めに用いる量は、日焼け止めの性質及び希望する紫外線からの保護程度に依存するであろう。
【００３９】
本発明の方法は、多種類の日焼け止めを製造するための簡単で経済的な方法を与える。特に、酸化亜鉛、又は酸化亜鉛と二酸化チタンの混合物の分散物を使用することにより、本発明の方法で記載したように分散されていない粒状酸化物を用いて製造した同様な日焼け止めよりも、大きな太陽光からの保護係数を有する日焼け止めを生ずることが示されている。
【００４０】
本発明を次の例で例示する。
例１
0.05μの平均粒径を有する球状酸化亜鉛の試料を油に分散した。175gの乾燥生成物を、商標名オンディナ(Ondina)Ｌとして販売されている鉱油と、商標名ミリトール(Myritol)318として販売されているカプリル／カプリン酸のトリグリセリドとの等重量部混合物249.4g、及びゾルスパーズ(Solsperse)3000 として知られているポリヒドロキシステアリン酸である分散剤13.1g と共に、粉砕媒体として１mmのガラスビーズが200g入った高速ビーズミル〔アイガー(Eiger) Ｍ－250 －ＶＳＥ〕に入れた。分散物を45分間粉砕した。分散物の固体含有量は40重量％であった。
【００４１】
粉砕媒体から分離した後、粉砕した分散剤の一部分（0.02g)をシクロヘキサン(100ml）で希釈した。全希釈率は１：5,000 であった。
【００４２】
希釈した試料を次に１cmの通過長さを有する分光計〔パーキン・エルマー・ラムダー(Perkin Elner Lamdba) ２〕で露光し、ＵＶ及び可視光線に対する吸光度を測定した。四つの波長での吸光係数を式Ａ＝Ｅ．ｃ．ｌ〔式中、Ａ＝吸光度、Ｅ＝吸光係数（リットル/g/cm）、ｃ＝濃度（g/l ）、ｌ＝通過長さ（cm）〕から計算した。
【００４３】
ＵＶ及び可視光線の吸光度を上述の如く測定し、計算した四つの波長での吸光係数は次の通りであった：

E(308)	E(360)	E(524)	E(max)	λ(max)
11.5	11.5	0.6	11.6	362nm

【００４４】
酸化亜鉛分散物の試料を用いて、次の配合に従い日焼け止め組成物を作った：

油相	%
ステアリン酸	2.00
ソルビタンモノステアレート〔グリコマル(Gaycomul)S〕	2.50
ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノステアレート〔グリコスパーズ(Glycosperse) S20〕	3.50
グリセロール脂肪酸エステル〔テギンアシッド(Teginacid) H〕	7.50
ステアリルアルコール及びステアリルアルコールのエトキシレート〔エマルゲーター(Emulgator) E2155〕	2.50
アルキル化ポリビニルピロリドン〔アンタロン(Antaron) V220 〕	2.00
ポリジメチルシロキサン〔ジメチコン(Dimethicone)200/350〕	0.50
ＺｎＯ40％分散物	15.00
鉱油／トリグリセリド	1.75
	37.25
水性相	
脱塩水	53.14
トリエタノールアミン（99.9％）	0.35
カルボポール981(２％溶液)	7.00
	60.49
保護剤	
プロピレングリコール	2.00
４－ヒドロキシ安息香酸の混合アルキルエステル〔ニパスタット(Nipastat)〕	0.15
ソルビン酸	0.10
２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール	0.01
	2.26

【００４５】
日焼け止め組成物は、撹拌器としてコロイドミル〔シルバーソン(Silverson)〕を用いてビーカー中で製造した。油相及び水性相中のものを別々に70℃に加熱した。次に油相を水性相に撹拌しながらゆっくり添加した。温度が55℃に達した時、滑らかで光沢がでるまで機械的混合によりそれを乳化した。乳化した混合物を更に撹拌しながら45℃に冷却し、保存剤を添加した後、撹拌しながら室温へ最終的に冷却した。

【００４６】
前のものと同様なやり方で更に別の日焼け止め組成物を製造した。但し酸化亜鉛分散物15部の代わりに酸化亜鉛粉末６部を用い、更に鉱油／トリグリセリド混合物を更に９部（合計10.75 部）を油相に添加した。

【００４７】
次に組成物を、B.L.ディフェイ(Diffey)及びＪ．ロブソン(Robson)(J. Soc. Cosmet. Chem., Vol. 40, 127-133, 1989）に詳細に記載されているインビトロ法により、人間の皮膚

に類似した表面不規則性を有するテープ基体〔トランスポアー(Transpore)(商標名）テープ、３M〕を用いて太陽光保護係数（ＳＰＦ）を決定するため試験した。

【００４８】

日焼け止めを適用した基体及び適用しない基体を通る紫外線の透過率をスペクトロラジオメーターで測定した値を用いて単色光保護係数、即ち、ＳＰＦ値を決定した。単色光保護係数は、紫外線Ｂ（ＵＶＢ）輻射線（290nm ～320nm ）及び一層長い波長の紫外線Ａ（ＵＶＡ）輻射線(320nm－400nm)の両方に対する保護についての情報を与える。

【００４９】

基体を通過した輻射線の強度は、日焼け止めがある場合とない場合について290nm から400nm まで５nmずつ光電流を記録することにより自動的に決定した。

【００５０】

二種類の日焼け止め組成物についての結果は次の通りであった：

	ＺｎＯ分散物	ＺｎＯ粉末
ＳＰＦ値	4.5	3.0

【００５１】

例２

0.02×0.10μの平均粒径を有する針状粒子で、５％のシリカ及び10％のアルミナで被覆された二酸化チタンから、油に入れた二酸化チタンの分散物を調製した。この二酸化チタン175gを、商標名オンディナＬとして販売されている鉱油と、商標名ミリトール318 として販売されているカプリル／カプリン酸のトリグリセリドとの等重量部混合物245g、及びゾルスパーズ3000として知られているポリヒドロキシステアリン酸である分散剤17.5g と共に、粉砕媒体として１mmのガラスビーズが200g入った高速ビーズミル〔アイガーＭ－250－ＶＳＥ〕に入れた。分散物を45分間粉砕した。分散物の固体含有量は40重量％であった。

【００５２】

この二酸化チタン分散物の一部分ずつを、例１で用いた酸化亜鉛分散物の一部分ずつと撹拌することにより完全に混合し、二つの混合酸化物分散物を形成した。酸化亜鉛：二酸化チタンの比は、重量で１：１（分散物２Ａ）及び３：１（分散物２Ｂ）であった。

【００５３】

１：5,000 の希釈率でのＵＶ及び可視光線の吸光度を、例１に記載した如く夫々の分散物について測定し、吸光係数は次の通りであった：

	E(308)	E(360)	E(524)	E(max)	λ(max)
2A	24.4	16.3	4.6	25.0	298nm
2B	19.3	13.2	2.1	20.0	291nm

【００５４】

例１に記載したのと同様なやり方で分散物２Ａ及び２Ｂから日焼け止めを調製した。例１に記載したのと同様なやり方で更に二つの日焼け止め組成物も調製した。但し一つの場合（２Ｃ）では、酸化亜鉛粉末３部及び被覆二酸化チタン粉末３部を、酸化亜鉛／二酸化チタン１：１分散物（分散物２Ａ）15部の代わりに用い、他方の場合（２Ｄ）では、酸化亜鉛粉末4.5 部及び二酸化チタン粉末1.5 部を、酸化亜鉛／二酸化チタン３：１分散物（分散物２Ｂ）15部の代わりに用い、両方の場合とも、更に９部（合計10.75 部）の鉱油／トリグリセリド混合物を油相に添加した。

【００５５】

それら粉末含有配合物の両方共粒状の外観をもち、分散物を用いて配合したクリームよりも劣った感触を持っていた。次にこれらを例１に記載した如く試験し、次の如くＳＰＦ値を決定した。

	2A	2C
SPF値	9.8	7.4
	2B	2D
SPF値	7.7	6.7

【００５６】
例３
例１で用いたような被覆なし酸化亜鉛粉末及び例２で用いた被覆二酸化チタン粉末を油に入れた分散物を調製した。87.5g の乾燥酸化亜鉛粉末及び87.5g の乾燥二酸化チタン粉末を、商標名オンディナＬとして販売されている鉱油と、カプリル／カプリン酸のトリグリセリドとの等重量部混合物249.4g、及びゾルスパーズ3000として知られているポリヒドロキシステアリン酸である分散剤15.31gと共に、粉砕媒体として１㎜のガラスビーズが200g入った高速ビーズミル〔アイガーＭ－250 －ＶＳＥ〕に入れた。分散物を45分間粉砕した。分散物の固体含有量は40重量％の固体（酸化亜鉛20％及び二酸化チタン20％）であった。
【００５７】
分散媒体から分離した後、粉砕した分散物の一部分をシクロヘキサンで希釈し、全希釈率を１：5,000 にし、ＵＶ及び可視光線の吸光度を、例１に記載した如く測定した。計算した四つの波長での吸光係数は次の通りであった：

E(308)	E(360)	E(524)	E(max)	λ(max)
29.0	17.3	2.9	29.3	299nm

【００５８】
例１で与えたのと同様な配合であるが、酸化亜鉛分散物を混合酸化物分散物で置き換えたものを用い、例１の方法を用いて酸化亜鉛／二酸化チタン共分散物から日焼け止め組成物を調製した。
【００５９】
次に日焼け止めを例１に記載した如く試験し、ＳＰＦ値を決定した。
ＳＰＦ値は10.7であった。
【００６０】
例４
例３と同様な更に別の分散物を調製したが、131.25g の酸化亜鉛粉末及び43.75gの乾燥被覆二酸化チタンを用い、40％固体分散物（酸化亜鉛30％及び二酸化チタン10％）を与えた。
【００６１】
１：5,000 の希釈率でのＵＶ及び可視光線の吸光度を、例１に記載した如く測定し、計算した四つの波長での吸光係数は次の通りであった：

E(308)	E(360)	E(524)	E(max)	λ(max)
17.6	13.1	2.1	18.7	275nm

【００６２】
日焼け止め組成物を例１に記載した如く調製した。ＳＰＦ値は8.1 であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
(72)発明者 キャロル アリソン マリア タップリー
イギリス国クリーブランド，ストックトン オン ティーズ，ビショップガース，マルトン ドライブ 6

合議体
審判長 佐伯 裕子
審判官 中野 孝一
審判官 森田 ひとみ

(56)参考文献 特開昭６４－７９４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２８００６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A61K7/42 - 7/44