



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월27일

(11) 등록번호 10-2606444

(24) 등록일자 2023년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61K 8/35 (2006.01) A61K 8/27 (2006.01)

A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)

A61K 8/40 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61K 8/35 (2013.01)

A61K 8/27 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7007899

(22) 출원일자(국제) 2016년09월30일

심사청구일자 2021년09월06일

(85) 번역문제출일자 2018년03월20일

(65) 공개번호 10-2018-0054630

(43) 공개일자 2018년05월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079012

(87) 국제공개번호 WO 2017/057677

국제공개일자 2017년04월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-194664 2015년09월30일 일본(JP)

JP-P-2016-077552 2016년04월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014240382 A*

JP2015509925 A*

KR1020080094912 A

KR1020100122072 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 시세이도

일본 도쿄도 주오구 긴자 7초메 5반 5고

(72) 발명자

마츠이 타카시

일본 카나가와켄 요코하마시 츠즈키구 하야부치
2-2-1 시세이도 리서치 센터(신요코하마) 나이

하라다 타이치

일본 카나가와켄 요코하마시 츠즈키구 하야부치
2-2-1 시세이도 리서치 센터(신요코하마) 나이

(74) 대리인

하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 자외선 차단 화장료

(57) 요약

메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌이라고 하는 액상 자외선 흡수제의 배합량을 억제해도 높은 자외선 방어 효과를 발휘하고, 게다가 안정하고 사용성이 우수하고, 도포시에 부자연스럽게 하얗게 되지 않는 자외선 차단 화장료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 (A) 0.5~10.0질량%의 t-부틸메톡시디벤조일메탄 및/또는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 헥실; (B) 0.5~5.0질량%의 비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진; (C) 0.5~5.0질량%의 에틸헥실트리아진; (D) 5~50질량%의 특정의 에스테르유; 및 (E) 1.5~12질량%의 자외선 산란제를 포함하고, 상기 성분(A)+(B)+(C)의 합계 배합량이 1.5~15질량%이고, 또한 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌의 배합량이 3질량% 이하인 자외선 차단 화장료를 제공한다.

(52) CPC특허분류

A61K 8/29 (2013.01)

A61K 8/37 (2013.01)

A61K 8/40 (2013.01)

A61K 8/4966 (2013.01)

A61Q 17/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 합계 배합량이 0.5~10.0질량%인 t-부틸메톡시디벤조일메탄 및 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 헥실 중 선택되는 하나 이상;

(B) 0.5~5.0질량%의 비스에틸헥실옥시페놀 메톡시페닐트리아진;

(C) 0.5~5.0질량%의 에틸헥실트리아존;

(D) 5~50질량%의 상기 성분(A), (B) 및 (C)의 25℃에 있어서의 용해도가 10% 이상인 에스테르유; 및

(E) 1.5~12질량%의 자외선 산란제를 포함하고,

상기 성분(A), (B) 및 (C)의 합계 배합량이 1.5~15질량%이고, 또한 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌의 배합량이 1질량% 이하이며,

단, 상기 성분 (A)와 (C)의 배합량 차 및 상기 성분 (B)와 (C)의 배합량 차가 4질량% 이하인 경우, 상기 성분 (C)와 (E)의 합계 배합량이 8질량% 이상인 것을 특징으로 하는 자외선 차단 화장품.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (D) 에스테르유가 세바스산 디이소프로필 및/또는 숙신산 디에틸헥실로 이루어지는 화장품.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌을 포함하지 않는 화장품.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (E) 자외선 산란제가 산화아연 및/또는 산화티탄 분체인 화장품.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (E) 자외선 산란제의 배합량이 2~6질량%인 화장품.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 (E) 자외선 산란제의 배합량이 2~6질량%인 화장품.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

SPF가 15 이상인 화장품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 자외선 차단 화장품에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 종래 범용되고 있었던 자외선 흡수제의 배합량을 적게 해도, UVA 내지 UVB에 걸친 넓은 파장 영역에서 높은 자외선 방어능을 발휘하고, 게다가 안정성도 우수

[0001]

한 자외선 차단 화장료에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 자외선의 해로부터 피부를 지키는 것은 스킨 케어, 보디 케어에 있어서의 중요한 과제 중 하나이며, 자외선이 피부에 미치는 악영향을 최소한으로 억제하기 위해서 각종의 UV 케어 화장료가 개발되고 있다. UV 케어 화장료의 1종인 자외선 차단 화장료(썬스크린 화장료)는 자외선 흡수제나 자외선 산란제를 배합한 도막으로 피부를 덮음으로써 UVA 및 UVB를 흡수 또는 산란시켜서 피부에 도달하는 자외선량을 억제하여, 자외선의 해로부터 피부를 지키는 것을 의도한 화장료이다(비특허문헌 1).
- [0003] 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌(2-시아노-3,3-디페닐프로파-2-엔산-2-에틸헥실)은 주로 UVB 영역에 흡수 파장을 가지는 액상의 자외선 흡수제로서 종래의 자외선 차단 화장료에 범용되고 있었다. 그러나, 이들 자외선 흡수제는 민감 피부의 사용자의 피부에 자극을 주는 경우가 있어서, 예를 들면 폴리프로필렌글리콜 디메틸에테르를 배합함으로써 메톡시신남산 에틸헥실의 자극을 완화한 피부 외용제가 제안되어 있다(특허문헌 1).
- [0004] 특허문헌 2에는, 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌 및 아보벤존을 배합하지 않고, 자외선 산란 작용이 있는 복수의 분말 성분을 조합시켜서 배합한 소위 논케미컬의 자외선 차단 화장료가 개시되고, 얼굴에 적용한 경우에도 눈에 자극이 없는 화장료가 얻어지고 있다. 그러나, 분말 성분만으로 높은 자외선 방어 효과(고SPF)를 위해서는 분말 성분을 대량으로 배합할 필요가 있어서, 피부에 도포했을 때에 부자연스러운 백탁이 생기는 경우가 있었다.
- [0005] 한편, 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌 이외의 유기 자외선 흡수제로는 상온에서 고형의 것이 많다. 종래의 자외선 차단 화장료에서는 액상의 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌이 용매로서의 역할도 담당하고 있었기 때문에 문제는 발생하여 있지 않았다. 그러나, 이들 액상 자외선 흡수제의 배합량을 줄이면 공배합된 고형 자외선 흡수제가 석출되는 경우가 있고, 고형 자외선 흡수제의 용매(유분)량을 늘려서 석출을 방지하면 화장료 전체에 대한 자외선 흡수제의 배합 비율이 저하해서 충분한 자외선 방어 효과가 얻어지지 않고, 유분에 의한 끈적거림이 생긴다고 하는 사용성의 문제도 염려되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3683533호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2015-124172호 공보

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) 「신화장품학」 제 2 판, 미즈이 타케오 편, 2001년, Nanzando Co., Ltd. 발행, 제497~504쪽

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명에 있어서의 과제는 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌이라고 하는 액상 자외선 흡수제의 배합량을 억제해도 높은 자외선 방어 효과를 발휘하고, 게다가 안정하고 사용성이 우수하고, 도포시에 부자연스럽게 하얗게 되지 않는 자외선 차단 화장료를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자 등은 상기의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 행한 결과, 특정의 고형 자외선 흡수제와 특정의 유분을 조합함으로써, 액상 자외선 흡수제의 배합을 억제해도 높은 자외선 방어 효과(고SPF 및 고PA)를 달성함과 동시에, 안정성 및 사용성이 우수하고, 도포시에 부자연스럽게 하얗게 되지 않는 저자극의 자외선 차단 화장

료가 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은,

(A) 0.5~10.0질량%의 t-부틸메톡시디벤조일메탄 및/또는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실;

(B) 0.5~5.0질량%의 비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진;

(C) 0.5~5.0질량%의 에틸핵실트리아존;

(D) 5~50질량%의 상기 성분(A), (B) 및 (C)에 대한 25℃에 있어서의 용해도가 10% 이상인 에스테르유; 및

(E) 1.5~12질량%의 자외선 산란제를 포함하고,

상기 성분(A), (B) 및 (C)의 합계 배합량이 1.5~15질량%이고, 또한 메톡시신남산 에틸핵실 및 옥토크릴렌의 배합량이 3질량% 이하인 것을 특징으로 하는 자외선 차단 화장료를 제공한다.

발명의 효과

본 발명의 자외선 차단 화장료는 메톡시신남산 에틸핵실 및 옥토크릴렌이라고 하는 액상 자외선 흡수제의 배합량을 억제 또는 배합하지 않아도, 특정의 고흡수 자외선 흡수제의 조합에 의해 높은 자외선 방어 효과를 발휘하고, 게다가 안정하고 사용성이 우수하고, 도포시에 부자연스럽게 하얗게 되지 않는 저자극의 자외선 차단 화장료이다. 또한, 본 발명의 자외선 차단 화장료에 자외선 산란 효과를 가지는 분체(자외선 산란제)를 적당량 배합하면 SPF가 상승적으로 향상된다고 하는 예상외의 효과가 얻어졌다. 또한, 상기 성분(A), (B), (C) 및 (E)의 각 배합량을 특정 비율로 조정하면, UVA 및 UVB의 파장 영역에 있어서 밸런스가 좋은 자외선 방어 효과를 얻을 수 있었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 자외선 차단 화장료는 상온에서 고흡수 자외선 흡수제인 (A) t-부틸메톡시디벤조일메탄 및/또는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실, (B) 비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진, 및 (C) 에틸핵실트리아존을 필수 성분으로서 함유하고 있다.

(A) t-부틸메톡시디벤조일메탄 및/또는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실

t-부틸메톡시디벤조일메탄은 UVA 영역에 최대 흡수 파장을 갖는 벤조페논계 자외선 흡수제의 일종이며, 종래부터 화장료 등에 널리 사용되고 있다.

본 발명에서 사용되는 t-부틸메톡시디벤조일메탄은 시판품이어도 좋고, 예를 들면 「PARSOL 1789」의 명칭으로 DSM Nutrition Japan K.K.로부터 시판되고 있는 것을 예시할 수 있다.

디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실은 UVA 영역에 최대 흡수 파장을 갖는 파라아미노벤조산(PABA)계 자외선 흡수제의 일종이다.

본 발명에서 사용되는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실은 시판품이어도 좋고, 예를 들면 「Uvinul A Plus」의 명칭으로 BASF Japan Co., Ltd.로부터 시판되고 있는 것을 예시할 수 있다.

본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 성분(A)은 t-부틸메톡시디벤조일메탄 또는 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실 중 어느 일방 또는 양방을 함유하고 있어도 좋다. t-부틸메톡시디벤조일메탄 및 디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 핵실은 그 합계 배합량이 0.5~10질량%, 바람직하게는 1~9질량%, 보다 바람직하게는 2~8질량%이다.

(B) 비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진

비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진은 트리아진계 자외선 흡수제의 일종이며, UVA 내지 UVB에 걸친 넓은 파장영역에서 자외선을 흡수하는 특성을 갖고, 높은 광안정성을 갖는 것이 알려져 있다.

본 발명에서 사용되는 비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진은 시판품이어도 좋고, 예를 들면 「Tinosorb S」의 명칭으로 BASF Japan Co., Ltd.로부터 시판되고 있는 것을 예시할 수 있다.

본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 성분(B), 즉 비스에틸핵실옥시페놀메톡시페닐트리아진의 배합량은 0.5~5질량%, 바람직하게는 0.6~3질량%, 보다 바람직하게는 0.7~2질량%이다.

- [0029] (C) 에틸헥실테리아존
- [0030] 에틸헥실테리아존도 트리아진계 자외선 흡수제의 일종이지만, 특히 UVB의 파장 영역에서 자외선을 흡수하는 특성을 갖고(최대 흡수 파장=312nm), 안정성이 우수한 자외선 흡수제이다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 에틸헥실테리아존은 시판품이어도 좋고, 예를 들면 「Uvinul T150」의 명칭으로 BASF Japan Co., Ltd.로부터 시판되고 있는 것을 예시할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 성분(C), 즉 에틸헥실테리아존의 배합량은 0.5~5질량%, 바람직하게는 0.7~4질량%, 보다 바람직하게는 0.8~3질량%이다.
- [0033] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서는 상기 성분(A), (B) 및 (C)(이하, 「특정의 고평 자외선 흡수제」라고 호칭하는 경우가 있음)의 합계 배합량을 1.5~15질량%, 바람직하게는 3~14질량%, 보다 바람직하게는 5~12질량%, 가장 바람직하게는 6~10질량%로 한다. 이 합계 배합량이 1.5질량% 미만이면 충분한 자외선 방어능(예를 들면, SPF15 이상)이 얻어지지 않고, 15질량%를 초과해서 배합하면 결정 석출이 생기는 경우가 있다.
- [0034] 본 발명의 자외선 차단 화장료에서는 상기 성분(A), (B) 및 (C)의 각 배합량의 차가 4질량% 이내가 되도록 조정하는 것이 더욱 바람직하다. 예를 들면 성분(A), (B) 및 (C)의 각 배합량의 비율을 (A):(B):(C)=23~8:0.7~2:0.8~3의 범위로 하고, 또한 (A), (B) 및 (C)의 각각의 배합량의 차를 4질량% 이내로 함으로써, UVA 및 UVB의 파장 영역에 있어서 밸런스 좋게 자외선 방어 효과를 발휘하고, 높은 SPF 및 PA를 달성할 수 있다.
- [0035] (D) 에스테르유
- [0036] 본 발명에서 사용되는 성분(D)은 에스테르유이며, 상기 에스테르유에 대한 상기 성분(A), (B) 및 (C) 각각의 25℃에 있어서의 용해도가 10%(중량/중량) 이상인 것을 조건으로 한다(이하, 성분(D)의 에스테르유를 「특정의 에스테르유」라고 호칭하는 경우가 있다).
- [0037] 본 발명에서 사용되는 특정의 에스테르유로서는 세바스산 디이소프로필, 숙신산 디에틸헥실, 트리 2-에틸헥산산 글리세릴, 테트라 2-에틸헥산산 펜타에리스리틸, 2-에틸헥산산 세틸, 탄소수 12~15개의 알킬벤조에이트, 이소노난산 이소노닐의 1종 또는 2종 이상이다. 특히 바람직하게는 세바스산 디이소프로필 및/또는 숙신산 디에틸헥실이 사용된다.
- [0038] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 특정의 에스테르유(성분(D))의 배합량은 5~50질량%이며, 바람직하게는 8~45질량%, 보다 바람직하게는 10~40질량%이다. 배합량이 5질량% 미만이면 특정의 고평 자외선 흡수제의 일부가 석출되는 경우가 있고, 50질량%를 초과해서 배합해도 특성의 더욱 향상은 확인되지 않는다.
- [0039] 또한, 화장료의 안정성의 관점으로부터, 상기 특정의 고평 자외선 흡수제(성분(A), (B) 및 (C))의 합계 배합량에 대한 특정의 에스테르유(D)의 배합량 비율 $\left(\frac{(A)+(B)+(C)}{(D)}\right)$ 을 1/2 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1/3 이하, 더욱 바람직하게는 1/5 이하로 한다.
- [0040] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서는 상기 특정의 고평 자외선 흡수제 ((A), (B) 및 (C))를 조합함으로써 충분히 높은 자외선 방어능(예를 들면 SPF15 이상)이 달성된다. 또한, 상기 특정의 에스테르유를 합해서 배합함으로써 고평 자외선 흡수제의 석출이라고 하는 문제도 발생하지 않는다. 따라서, 종래의 자외선 차단 화장료에 배합되어 있었던 액상 자외선 흡수제, 즉 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌의 배합량을 억제하는 것이 가능하다.
- [0041] 따라서, 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌의 합계 배합량은 3질량% 이하이며, 바람직하게는 2질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량%이다. 또한, 본 발명의 자외선 차단 화장료는 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌을 포함하지 않는 형태도 포함한다.
- [0042] 본 발명의 자외선 차단 화장료는 반사·산란에 의해 자외선을 물리적으로 차폐하는 분체(자외선 산란제)를 성분(E)으로서 함유하고 있다.
- [0043] 본 발명에서 사용되는 자외선 산란제는 화장료의 분야에서 자외선 산란제로서 사용되고 있는 분체이면 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는 산화티탄, 산화아연, 황산바륨, 산화철, 탭크, 마이카, 세리사이트, 카올린, 운모 티탄, 감청, 산화크롬, 수산화크롬, 실리카, 산화세륨 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 특히, 1.5 이상의 굴절률을 갖는 분체, 예를 들면 산화아연, 산화티탄을 사용하는 것이 광학적 특성으로부터 바람직하다.

- [0044] 자외선 산란제는 표면 소수화 처리함으로써 기름 중으로의 분산성이나 내수성이 향상되고, 본 발명에 있어서도 표면 소수화 처리된 자외선 산란제가 바람직하게 사용된다.
- [0045] 표면 처리의 방법으로는 메틸하이드로젠 폴리실록산, 메틸폴리실록산 등의 실리콘 처리; 알킬실란 처리; 퍼플루오로알킬인산 에스테르, 퍼플루오로알콜 등에 의한 불소 처리; N-아실글루탐산 등에 의한 아미노산 처리; 기타 레시틴 처리; 금속비누 처리; 지방산 처리; 알킬인산 에스테르 처리 등을 들 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 사용되는 자외선 산란제는 특별히 한정되지 않지만, 통상은 평균 1차 입자지름이 100nm 이하의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80nm 이하이다. 평균 1차 입자지름이 100nm를 크게 초과하는 경우에는 하얗게 들뜸 또는 뭉침의 원인이 되는 경향이 보여진다.
- [0047] 또한, 본 발명에 있어서의 평균 1차 입자지름이란, 예를 들면 투과 전자현미경 사진으로부터 입자의 장축과 단축의 상가평균으로서 구해지는 값이다.
- [0048] 자외선 산란제의 입자 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 1차 입자의 상태이어도, 응집한 2차 집합체를 형성한 것이어도 좋다. 또한, 구 형상, 타원 형상, 판상 형상 등의 형상이 다른 것도 특별히 한정되는 것이 아니다.
- [0049] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서의 자외선 산란제의 배합량은 1.5~12질량%, 바람직하게는 2~10질량%, 가장 바람직하게는 2~6질량%로 한다. 배합량이 1.5질량% 미만이면 얻어지는 자외선 방어 효과가 충분하지 않고, 12질량%를 초과해서 배합하면 도포시의 백탁이 두드러지게 되어, 분말처럼 보이는 사용감이 발생하는 경우가 있다.
- [0050] 본 발명의 자외선 차단 화장료에 있어서는 상기 성분(A), (B), (C) 및 (E)의 배합에 의해 높은 자외선 방어 효과가 얻어지지만, 상기 성분(C) 및 (E)의 합계 배합량을 8질량% 이상으로 조정함으로써 높은 SPF를 달성할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 자외선 차단 화장료는 상기 특정의 고형 자외선 흡수제((A), (B) 및 (C))와 특정의 에스테르유(D) 및 자외선 산란제(E)라고 하는 필수 성분에 추가해서, 자외선 차단 화장료에 통상 배합할 수 있는 다른 임의 성분을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 함유하고 있어도 좋다.
- [0052] 다른 임의 성분은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 상기 특정의 고형 자외선 흡수제 이외의 자외선 흡수제(메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌은 제외함)를 포함하고, 이들을 배합함으로써 UVA 및/또는 UVB 영역의 자외선 방어능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0053] 특정의 고형 자외선 흡수제((A), (B) 및 (C)) 이외의 자외선 흡수제로서는 화장료에 통상 사용되는 것에서 선택할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면 파라-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 신남산 유도체, β , β -디페닐아크릴레이트 유도체, 벤조페논 유도체, 벤질리텐 캄페 유도체, 페닐벤조이미다졸 유도체, 트리아진 유도체, 페닐벤조트리아졸 유도체, 안트라닐 유도체, 이미다졸린 유도체, 벤잘말로네이트 유도체, 4,4-디아틸부타디엔 유도체 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 예시된다.
- [0054] 다른 임의 성분으로서의 수용성 고분자, 유용성 고분자, 왁스류, 알콜류, 탄화수소유, 지방산, 고급 알콜, 지방산 에스테르, 실리콘유, 계면활성제, 자외선 산란제 이외의 분말 성분, 약제 등을 들 수 있지만, 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 수용성 고분자로서는 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포산(이하, 「AMPS」라라고 약기함)의 호모폴리머 또는 코폴리머를 들 수 있다. 코폴리머는 비닐피롤리돈, 아크릴산 아미드, 아크릴산 나트륨, 아크릴산 히드록시에틸 등의 코모노머로 이루어지는 코폴리머이다. 즉, AMPS 호모폴리머, 비닐피롤리돈/AMPS 공중합체, 디메틸아크릴아미드/AMPS 공중합체, 아크릴산 아미드/AMPS 공중합체, 아크릴산 나트륨/AMPS 공중합체 등이 예시된다.
- [0056] 더욱이는, 카르복시비닐 폴리머, 폴리아크릴산 암모늄, 폴리아크릴산 나트륨, 아크릴산 나트륨/아크릴산 알킬/메타크릴산 나트륨/메타크릴산 알킬 공중합체, 카라기난, 펙틴, 만난, 카들란, 콘드로이친 황산, 전분, 글리코젠, 아라비아검, 히알루론산 나트륨, 트라칸트검, 크산탄검, 무코이틴황산, 히드록시에틸 구아검, 카르복시메틸 구아검, 구아검, 텍스트란, 케라토황산, 로커스트빈검, 숙시노글루칸, 키틴, 키토산, 카르복시메틸키틴, 한천 등이 예시된다.
- [0057] 유용성 고분자로서는 트리메틸실록시규산, 알킬 변성 실리콘, 폴리아미드 변성 실리콘, 디메치콘 크로스폴리머, (디메치콘/비닐디메치콘) 크로스폴리머, 폴리메틸실세스퀴옥산 등이 예시된다.
- [0058] 왁스류로서는, 예를 들면 밀랍, 칸데리라 왁스, 카르나우바 왁스, 라놀린, 액상 라놀린, 호호바 왁스 등이 예시

된다.

- [0059] 알콜류로서는 에탄올, 이소프로판올 등의 저급 알콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등의 다가알콜 등이 예시된다.
- [0060] 탄화수소유로서는 유동 파라핀, 오조케라이트, 스쿠알란, 프리스탄, 파라핀, 세레신, 스쿠알렌, 바셀린, 마이크로크리스탈린 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 피셔-트롭쉬 왁스 등이 예시된다.
- [0061] 지방산으로서, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 아라키돈산 등이 예시된다.
- [0062] 고급 알콜로서는 라우릴 알콜, 미리스틸 알콜, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 베헤닐 알콜, 아라킬 알콜, 바틸 알콜, 키밀 알콜, 카르나빌 알콜, 세틸 알콜, 코리아닐 알콜, 미리실 알콜, 락세틸 알콜, 엘라이딜 알콜, 이소스테아릴글리세릴에테르, 옥틸 알콜, 트리아콘틸 알콜, 세라킬 알콜, 세토스테아릴 알콜, 올레일 알콜, 라놀린 알콜, 수첨 라놀린 알콜, 이소스테아릴 알콜, 헥실데칸올, 옥틸데칸올 등이 예시된다.
- [0063] 실리콘유로서는 메틸 폴리실록산, 옥타메틸실록산, 데카메틸테트라실록산, 메틸하이드로젠 폴리실록산, 메틸페닐 폴리실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는, 옥타메틸시클로테트라실록산 및 데카메틸시클로펜타실록산 등이 예시된다.
- [0064] 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성, 또는 양성의 계면활성제를 들 수 있고, 실리콘계 또는 탄화수소계의 계면활성제가 포함된다.
- [0065] 자외선 산란제(성분 E) 이외의 분말 성분으로서, 나일론이나 아크릴계의 폴리머 구형상 분말, 실리카 분말, 실리콘 분말, 금속을 포함하지 않는 표면 처리제로 표면 처리된 금속산화물 분말 등이 예시된다.
- [0066] 약제로서는 L-아스코르브산 및 그 유도체의 염, 글리시리진산 디칼륨, 글리시리진산 모노암모늄 등의 글리시리진산 및 그 유도체, 글리시레틴산 스테아릴 등의 글리시레틴산 및 그 유도체, 알란토인, 트라넥삼산 및 그 유도체의 염, 알콕시 살리실산 및 그 유도체의 염, 글루타티온 및 그 유도체의 염, 알란토인, 아줄렌 등이 예시된다.
- [0067] 본 발명의 자외선 차단 화장료는 수중유형 유화 화장료, 유중수형 유화 화장료, 또는 유성 화장료의 형태로 제공하는 것이 가능하다. 구체적인 제형으로서, 자외선 차단 유액, 자외선 차단 크림이라고 하는 제형이며, 각 제형에 적합한 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0068] **실시예**
- [0069] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 하등 한정되는 것은 아니다. 배합량은 특기하지 않는 한, 그 성분이 배합되는 계에 대한 질량%로 나타낸다.
- [0070] 하기 표 1 및 표 2에 기재하는 처방으로 유화 자외선 차단 화장료의 시료를 조제했다. 이어서, 조제한 각 예의 시료에 대해서 (1) SPF 값, (2) 결정 석출, 및 (3) 도포시의 백탁을 이하와 같이 평가했다. 평가 결과도 표 1에 합쳐서 나타낸다.
- [0071] (1) SPF
- [0072] Sun Protection Factor(SPF)는 SPF 측정 장치 「SPF MASTER」(등록상표)(Shiseido Company Ltd.)를 이용하여 측정했다.
- [0073] (2) 결정 석출
- [0074] 0℃에 방치한 시료를 편광 현미경으로 관찰을 행하고, 결정의 석출이 확인되는지의 여부를 시각 판정했다.
- [0075] A: 결정 석출이 확인되지 않음.
- [0076] B: 결정 석출이 확인되었음.
- [0077] (3) 도포시의 백탁
- [0078] 여성 패널(10명)이 각 실시예, 비교예의 시료를 도포한 후의 백탁에 대해서 하기의 평가 기준에 의거하여 평가했다.
- [0079] (평가)

- [0080] A: 도포 후의 백택이 허용하기 어렵다고 회답한 인원수가 3명 이하.
- [0081] B: 도포 후의 백택이 허용하기 어렵다고 회답한 인원수가 4명 이상.

표 1

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
물	18.3	28.3	25.8	25.8	28.3
디스테아르디모늄헥토라이트	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PEG-9폴리디메틸실록시에틸디메티콘	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
트리에틸헥사노인	10	10	10	10	10
세바스산 디이소프로필	—	—	—	10	10
숙신산 디에틸헥실	—	—	—	10	10
테트라에틸헥산산 펜타에리스리틸	10	10	10	10	10
디피발산 PPG-3	10	10	10	10	10
시클로메티콘	10	10	22.5	12.5	15
디메티콘	10	10	10	—	—
메톡시신남산 에틸헥실	10	—	—	—	—
옥토크릴렌	10	—	—	—	—
비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진	—	—	1	1	—
t-부틸메톡시디벤조일메탄	5	—	5	5	—
에틸헥실트리아존	—	—	2	2	—
디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 헥실	—	—	2	2	—
트리에톡시카프릴릴실란 처리 산화티탄	5	10	—	—	5
디메티콘 처리 산화아연	—	10	—	—	—
SPF MASTER	22	19	6	6	6
결정석출	A	A	B	A	A
백택	A	B	A	A	A

[0082]

표 2

	비교예 6	비교예 7	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
물	25.8	25.8	25.8	43.3	43.3	46.3
디스테아르디모늄헥토라이트	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PEG-9폴리디메틸실록시에틸디메티콘	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
트리에틸헥사노인	10	10	10	10	10	10
세바스산 디이소프로필	10	10	10	10	10	10
숙신산 디에틸헥실	10	10	10	10	10	10
테트라에틸헥산산 펜타에리스리틸	10	10	10	—	—	—
디피발산 PPG-3	2.5	10	10	—	—	—
시클로메티콘	5	11.5	7.5	10	10	10
디메티콘	—	—	—	—	—	—
메톡시신남산 에틸헥실	—	—	—	—	—	—
옥토크릴렌	—	—	—	—	—	—
비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진	1	1	1	1	1	1
t-부틸메톡시디벤조일메탄	5	5	5	5	5	5
에틸헥실트리아존	2	2	2	2	2	2
디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 헥실	2	2	2	2	2	2
트리에톡시카프릴릴실란 처리 산화티탄	15	1	5	5	—	2
디메티콘 처리 산화아연	—	—	—	—	5	—
SPF MASTER	35	7	22	21	19	15
결정석출	A	A	A	A	A	A
백택	B	A	A	A	A	A

[0083]

- [0084] 표 1에 나타난 결과로 명백해지듯이, 액상 자외선 흡수제인 메톡시신남산 에틸헥실 및 옥토크릴렌을 배합한 종래의 자외선 차단 화장료(비교예 1)에서는 SPF=22라고 하는 높은 자외선 방어 효과가 얻어져 있었다. 비교예 1의 자외선 흡수제를 모두 자외선 산란제로 치환한 비교예 2에서는 동 정도의 자외선 방어 효과(SPF=19)가 얻어

지지만, 도포시의 부자연스러운 백탁을 허용할 수 없는 정도로 되었다. 한편, 비교예 1의 액상 자외선 흡수제를 고형 자외선 흡수제로 치환하면 결정이 석출되어 버리고(비교예 3), 특정의 에스테르유를 배합함으로써 결정 석출은 방지할 수 있지만 충분한 자외선 방어 효과가 얻어지지 않았다(비교예 4).

[0085] 표 2에 나타낸 결과에서는, 비교예 4에 5질량%의 자외선 산란제를 첨가함으로써, 액상 자외선 흡수제를 포함하지 않아도 종래 제품(비교예 1)과 동등한 자외선 방어 효과(SPF=22)가 달성되는 것이 나타나있다(실시예 1). 이 실시예 1은 표 1의 비교예 4와 비교예 5의 조성을 합친 조성이지만, 비교예 4(SPF=6)와 비교예 5(SPF=6)에 대해서 SPF가 상승적으로 향상된 것은 놀라운 효과이다. 또한, 「상승적으로 향상되는」이란, A를 포함하는 조성물(효과 a)과 B를 포함하는 조성물(효과 b)을 조합시켰을 경우, A와 B 각각 단독으로 얻어지는 효과의 단순 합(a+b)을 뛰어넘는 효과가 얻어지는 것을 의미한다.

[0086] 표 2에 기재한 비교예 6은 자외선 산란제의 배합량이 본 발명의 소정 범위(1.5~12질량%)를 초과해서 배합되어 있기 때문에, 도포시의 백탁을 허용할 수 없는 정도로 되었다. 반대로, 자외선 산란제의 배합량이 상기 소정 범위 미만인 비교예 7에서는 충분한 자외선 방어 효과가 얻어지지 않았다(SPF=7).

[0087] 실시예 1의 유성 매체의 일부를 물로 치환한 실시예 2, 실시예 2의 자외선 산란제의 배합량 및 종류를 본 발명의 범위 내에서 변화시킨 실시예 3 및 4에서는 자외선 방어 효과(SPF), 안정성 및 사용성, 외관에 있어서 만족할 수 있는 것이었다.

[0088] 또한, 표 1 및 표 2에 기재한 시료는 비교예 1을 제외하고는 얼굴에 도포해도 자극을 느끼지 않았다.

[0089] 또한, 하기 표 3에 기재한 처방으로 유화 자외선 차단 화장료의 시료를 조제했다. 이어서, 조제한 각 예의 시료에 대해서 (1) SPF값 및 (2) PA값을 이하와 같이 평가했다. 평가 결과도 표 3에 합쳐서 나타낸다.

[0090] (1) SPF

[0091] Sun Protection Factor(SPF)는 SPF 측정 장치 「SPF MASTER」(등록상표)(Shiseido Company Ltd.)를 이용하여 측정했다.

[0092] (2) PA

[0093] Protection Grade of UVA(PA)는 탁상 크세논 내광성 시험기 「Atlas SUNTEST XLS+」(Toyo-Seiki Co. Ltd.) 및 분광 광도계 「U-4100」(Hitachi, Ltd.)를 이용하여 측정했다. 상기 장치를 이용하여 산출한 PA가 +++ 이상인 경우를 A, PA++ 이하인 경우를 B라고 했다.

표 3

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
물	22.3	22.3	22.3	21.3
디스테아르디모늄헥토라이트	0.2	0.2	0.2	0.2
PEG-9폴리디메틸실록시에틸디메티콘	1.5	1.5	1.5	1.5
트리에틸헥사노인	10	10	10	10
세바스산 디이소프로필	10	10	10	10
숙신산 디에틸헥실	10	10	10	10
테트라에틸헥산산 펜타에리스리틸	10	10	10	10
미리스트산 이소프로필	10	10	10	10
시클로메티콘	15	15	15	15
비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐 트리아진	0.5	2	1	2
에틸헥실트라이존	5	2	3	2
디에틸아미노히드록시벤조일벤조산 헥실	0.5	2	2	2
트리에톡시키프릴릴실란 처리 산화티탄	5	5	5	6
SPF MASTER	27	14	18	20
PA	B	A	A	A

[0094]

- [0095] 성분(A)과 성분(C) 및 성분(B)과 성분(C)의 차가 4질량% 이하이며, 또한 (C) 에틸헥실테트라존과 (E) 자외선 산란제의 합계 배합량을 8질량% 이상으로 한 자외선 차단 화장료(실시예 7 및 8)는 15 이상의 SPF 또한 PA+++ 이상이라고 하는 UVA 내지 UVB에 걸친 넓은 파장 영역에서 극히 우수한 방어 효과를 밸런스 좋게 발휘했다.
- [0096] 한편, 성분(A)과 성분(C) 및 성분(B)과 성분(C)의 차가 4질량%를 초과하는 배합 비율로 한 자외선 차단 화장료(실시예 5)에서는 SPF값은 매우 높은 값(27)이었지만, PA++이었다. 또한, (C) 에틸헥실테트라존과 (E) 자외선 산란제의 합계 배합량을 8질량% 미만으로 한 화장료(실시예 6)에서는 PA+++ 이상은 달성되지만, SPF값이 약간 저하했다. 즉, UVA 및 UVB 영역에서의 자외선 방어능의 밸런스를 중시하는 경우에는, 성분(A)과 성분(C) 및 성분(B)과 성분(C)의 배합량 차, 및 성분(C)과 성분(E)의 합계 배합량을 상기 범위 내로 하는 것이 바람직한 것을 알았다.