

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5382904号
(P5382904)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.	F 1
A 61 K 8/895	(2006.01)
A 61 K 8/49	(2006.01)
A 61 K 8/41	(2006.01)
A 61 K 8/29	(2006.01)
A 61 K 8/27	(2006.01)
	A 61 K 8/95
	A 61 K 8/49
	A 61 K 8/41
	A 61 K 8/29
	A 61 K 8/27

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-36798 (P2008-36798)
 (22) 出願日 平成20年2月19日 (2008.2.19)
 (65) 公開番号 特開2009-196896 (P2009-196896A)
 (43) 公開日 平成21年9月3日 (2009.9.3)
 審査請求日 平成23年1月27日 (2011.1.27)

(73) 特許権者 000001959
 株式会社 資生堂
 東京都中央区銀座7丁目5番5号
 (74) 代理人 100094570
 弁理士 ▲高▼野 俊彦
 (72) 発明者 池邊 洋介
 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
 (72) 発明者 山口 和弘
 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

審査官 弘實 謙二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】油中水型乳化日焼け止め化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ジメチコジエチルベンザルマロネートを0.1~10質量%、(b) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を0.5~4質量%、(c) 前記(b)成分の中和剤がアミノメチルプロパノールであって、かつ、水相が40質量%以下であることを特徴とする油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【請求項 2】

(c) 成分を0.01~3質量%含有することを特徴とする請求項1記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【請求項 3】

さらに(d)シリコーン系界面活性剤を0.01~20質量%含有することを特徴とする請求項1または2記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【請求項 4】

さらに(e)疎水化処理を施した、二酸化チタン及び/又は酸化亜鉛を10.1~25質量%含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は油中水型乳化日焼け止め化粧料に関するものである。さらに詳しくは、紫外線

防御能に優れ、かつ紫外線吸収剤の結晶が析出せず、基剤の安定性に極めて優れた油中水型乳化日焼け止め化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

日焼け止め化粧料には、皮膚への紫外線照射を遮断して高いSPF (Sun Protection Factor) 値を得るために、紫外線吸収剤を配合したり、紫外線散乱剤（酸化亜鉛、二酸化チタン等）を配合したりしている（例えば特許文献1～2参照）。

【0003】

日焼け止め化粧料に配合される紫外線吸収剤の一つにオクトクリレンがある。オクトクリレンは汎用の紫外線吸収剤であるが、油中水型日焼け止め化粧料において疎水化処理を施した紫外線散乱剤（酸化亜鉛、二酸化チタン等）と併用することにより経時で変臭が発生する。これを解決するために、特許文献3には、(a)オクトクリレンを0.2～10質量%と(b)疎水化処理を施した二酸化チタン及び/又は酸化亜鉛を0.2～30質量%と(c)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を0.02～8質量%と(d)前記(c)成分の中和剤を含有する油中水型乳化日焼け止め化粧料が開示されている。そして最も好ましい中和剤としてトリエタノールアミンが記載されている（段落0023）。

【0004】

一方、特許文献4には、紫外線吸収剤として1,4-ジヒドロピリジン及び1,4-ジヒドロピランを配合する日焼け止め化粧料が開示されている。そして、この日焼け止め化粧料に配合可能な多種多様の例示成分の中に、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、アミノメチルプロパノール等が記載されている。しかし、この2つの組み合わせを直接結びつける記載はない。

【0005】

【特許文献1】特開平10-120543号公報

【特許文献2】特表2002-521417号公報

【特許文献3】特開2007-217379号公報

【特許文献4】特表2005-518425号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本願発明者等は、本願出願人による上記特許文献3も参考にしながら新たな日焼け止め化粧料を開発すべく、紫外線吸収剤として(a)ジメチ₂ジエチルベンザルマロネートと(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸とを配合する日焼け止め化粧料の開発を検討していた。ところが、油中水型乳化組成物からなる当該日焼け止め化粧料に、特許文献3では最も好ましい中和剤として記載されているところのトリエタノールアミンを使用したところ、全く予想外なことに、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸が結晶化してしまう問題点を見出した。

【0007】

本発明は、かかる問題点を解決すべく鋭意研究の結果なし得た発明であり、(a)ジメチ₂ジエチルベンザルマロネートと(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸とを配合する日焼け止め化粧料において、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を中和するために、上記特許文献3にて具体的に推奨されているトリエタノールアミンを使用するのではなく、アミノメチルプロパノールを使用し、かつ油中水型乳化組成物の水相を40質量%以下とする日焼け止め化粧料においては、全く予想外なことに、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸が結晶化せず、油中水型乳化組成物として安定な日焼け止め化粧料が得られることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明の目的は、(a)ジメチ₂ジエチルベンザルマロネートと(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸とを配合する油中水型乳化日焼け止め化粧料において、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸が結晶化せず、経時で極めて安定な油中水型乳化日焼け止

10

20

30

40

50

め化粧料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、(a)ジメチコジエチルベンザルマロネートを0.1~10質量%、(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸を0.5~4質量%、(c)前記(b)成分の中和剤がアミノメチルプロパノールであって、かつ、水相が40質量%以下であることを特徴とする油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

【0011】

さらに、本発明は、(c)成分を0.01~3質量%含有することを特徴とする上記の油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

10

【0013】

さらに、本発明は、さらに(d)シリコーン系界面活性剤を0.01~20質量%含有することを特徴とする上記の油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

【0014】

また、本発明は、さらに(e)疎水化処理を施した、二酸化チタン及び/又は酸化亜鉛を10.1~25質量%含有することを特徴とする上記の油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

(a)ジメチコジエチルベンザルマロネートと(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸とを配合する油中水型乳化日焼け止め化粧料において、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸が結晶化せず、経時で極めて安定な油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供することが出来る。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料について詳述する。

【0017】

「(a)ジメチコジエチルベンザルマロネート」

本発明に用いる(a)成分のジメチコジエチルベンザルマロネートは、公知の紫外線吸収剤であり、例えば「パルソールSLX (Parsol SLX)」(DSMニュートリションジャパン(株))として市販されており、これを好適に用いることができる。

30

【0018】

(a)成分の配合量は、油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して0.1~10質量%であり、好ましくは2.5~7.5質量%である。

配合量が上記範囲外では、本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

【0019】

「(b)フェニルベンズイミダゾールスルホン酸」

本発明に用いる(b)成分のフェニルベンズイミダゾールスルホン酸は、水溶性の紫外線吸収剤であり、例えば「ネオ・ヘリパン・ハイドロ (Neo Heliopan Hydro)」(シムライズ (Symrise) 社製)、「ユーソレックス232 (Eusolex232)」(メルク (Merck) 社製)等として市販されており、これらを好適に用いることができる。

40

【0020】

(b)成分の配合量は、油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して0.02~8質量%であり、好ましくは0.5~4質量%、より好ましくは1~3質量%である。

配合量が上位範囲外では、本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

【0021】

「(c)前記(b)成分の中和剤」

本発明に用いる(c)成分は、上記(b)成分を中和するための中和剤である。当該中和剤はアミノメチルプロパノールが好ましい。

【0022】

50

(c) 成分の配合量は、(b) 成分を中和するに足りる量であれば特に限定されない。日焼け止め化粧料全量に対する(c) 成分の配合量は0.01~3質量%であることが好みしい。

【0023】

「(d)シリコーン系界面活性剤」

本発明においては、乳化剤としてさらに(d)シリコーン系界面活性剤を配合することが好みしい。シリコーン系界面活性剤としては、油中水型乳化タイプの系に用いられるものであれば特に限定されるものでない。例えば、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン、分岐型ポリグリセリン変性シリコーン、架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーン、アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーン等が挙げられる。

【0024】

ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体としては、PEG/PPG-20/22ブチルエーテルジメチコン(「KF-6012」；信越化学工業(株)製)、PEG/PPG-20/20ジメチコン(「BY22-008M」；東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)、ラウリルPEG/PPG-18メチコン(「5200 Formulation Aid」；東レ・ダウコーニング(株)製)、PEG/PPG-19/19ジメチコン(「5330 Fluid」；東レ・ダウコーニング(株)製)、PEG/PPG-15/15ジメチコン(「5330 Fluid」；東レ・ダウコーニング(株)製)等が挙げられる。

【0025】

ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、PEG-11メチルエーテルジメチコン(「KF-6011」；信越化学工業(株)製)、PEG-9ジメチコン(「KF-6013」；信越化学工業(株)製)、PEG-3(「KF-6015」；信越化学工業(株)製)、PEG-9メチルエーテルジメチコン(「KF-6016」；信越化学工業(株)製)、PEG-10ジメチコン(「KF-6017」；信越化学工業(株)製)、PEG-11メチルエーテルジメチコン(「KF-6018」；信越化学工業(株)製)、PEG-9ジメチコン(「KF-6019」；信越化学工業(株)製)、PEG-12ジメチコン(「SH3771M」、「SH3772M」、「SH3773M」、「SH3775M」等。東レ・ダウコーニング(株)製)等が挙げられる。

【0026】

シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体としては、PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(「KF-6028」；信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0027】

アルキル鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、PEG/PPG-10/3オレイルエーテルジメチコン(「KF-6026」；信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0028】

アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体としては、ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(「KF-6038」；信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0029】

架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサンとしては、ジメチコン(ジメチコン/(PEG-10/15))クロスポリマー(「KSG-210」；信越化学工業(株)製)

10

20

30

40

50

)、シクロメチコン・PEG-12ジメチコンジメチコンクロスポリマー(「9011シリコーンエラストマーブレンド」; 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)が挙げられる。

【0030】

アルキル基含有架橋型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサンとしては、ミネラルオイル・PEG-15ラウリルジメチコンクロスポリマー(「KSG-310」; 信越化学工業(株)製)、イソドデカン・PEG-15ラウリルジメチコンクロスポリマー(「KSG-320」; 信越化学工業(株)製)、トリオクタノイン・PEG-15ラウリルジメチコンクロスポリマー(「KSG-330」; 信越化学工業(株)製)、スクワラン・PEG-15ラウリルジメチコンクロスポリマー・PEG-10ラウリルジメチコンクロスポリマー(「KSG-340」; 信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

10

【0031】

分岐型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ポリグリセリル-3ジシロキサンジメチコン(「KF-6100」; 信越化学工業(株)製)、ポリグリセリル-3ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(「KF-6104」; 信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0032】

架橋型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ジメチコン・(ジメチコン/ポリグリセリン-3)クロスポリマー(「KSG-710」; 信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

20

【0033】

アルキル基含有架橋型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ミネラルオイル・(ラウリルジメチコン/ポリグリセリン3)クロスポリマー(「KSG-810」; 信越化学工業(株)製)、イソドデカン・(ラウリルジメチコン/ポリグリセリン3)クロスポリマー(「KSG-820」; 信越化学工業(株)製)、トリオクタノイン・(ラウリルジメチコン/ポリグリセリン3)クロスポリマー(「KSG-830」; 信越化学工業(株)製)、スクワラン・(ラウリルジメチコン/ポリグリセリン3)クロスポリマー(「KSG-840」; 信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0034】

アルキル基分岐型ポリグリセリン変性シリコーンとしては、ラウリルポリグリセリル-3ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(「KF-6105」; 信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

30

【0035】

上記の中でも、ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型メチルポリシロキサン共重合体アルキル鎖、シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体が好適に用いられる。

【0036】

(d) 成分の配合量は、油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して下限値を0.01質量%以上とするのが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上である。またその上限値は20質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。

40

配合量が0.01質量%未満では乳化組成物としての安定性が悪くなる場合がある。一方、配合量が20質量%を大きく超える場合はべとつき感が生じて使用感が悪くなる傾向がある。配合量は、上記の下限値及び上限値の組み合わせにより適宜決定される。

好みい配合量は、油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して、0.01~20質量%であり、さらに好みくは0.05~10質量%である。乳化組成物として安定性を優先させる場合は、0.5~10質量%が好みい。

【0037】

「(e) 疎水化処理を施した、二酸化チタン及び/又は酸化亜鉛」

50

本発明においては、(e)成分としての疎水化処理を施した、二酸化チタン及び/又は酸化亜鉛の粉末を配合することが好ましい。これらは紫外線散乱剤であり、疎水化処理を施すことにより効率よく油相(外相)中に分散され、本発明の紫外線防止効果を高めることが出来る。

【0038】

紫外線散乱効果の点から、二酸化チタン、酸化亜鉛は、微粒子状に調製された粉末が好ましい。微粒子二酸化チタンとしては、好ましくは平均一次粒子径が30nm以下、より好ましくは20nm以下のものを挙げることができる。また微粒子酸化亜鉛としては平均一次粒子径が40nm以下、より好ましくは30nm以下のものを挙げることができる。ただしこれらの粒子系に限定されるものでない。

10

【0039】

疎水化処理の方法は、特に制限されるものでなく、公知の方法にて処理することができる。例えば、メチルハイドロジエンポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン・ジメチルポリシロキサンコポリマー、ジメチルポリシロキサン等のシリコーン類を用いた処理；オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等のシラン化合物を用いた処理；パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸を用いた処理；前記脂肪酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等を用いた金属セッケン処理；パーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン塩、パーフルオロアルキルトリメトキシシラン等を用いたフッ素処理等が挙げられる。

【0040】

20

疎水化処理を施した二酸化チタンとしては、例えば「TTO-S-4」、「TTO-V-4」(いずれも石原産業(株)製)、「MT-100TV」、「MT-014V」(いずれもティカ(株)製)等が市販品として挙げられる。

また、疎水化処理を施した酸化亜鉛としては、例えば「FZO-50」(石原産業(株)製)、「MZ-700」(ティカ(株)製)、「Z-Cote HP-1」(バスフ(BASF)社製)等が市販品として挙げられる。

本発明においては、これらの市販品を好適に用いることができる。

【0041】

(e)成分の配合量は、油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して10.1~25質量%である。この範囲外では、紫外線散乱効果と、粉末配合による使用感(きしみ等)の観点から好ましくない場合がある。

30

なお、(e)成分の配合量が10.1質量%以上では非常に高い紫外線散乱効果が得られるが、通常、紫外線吸収剤とこれらの粉末の相互作用による変臭の発生も当然予想される。しかし、本発明においては、変臭を安定して効果的に防止・抑制することが可能である。

【0042】

本発明においては、その水相(内相となる)を油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して40質量%以下とすることが必須である。好ましくは、10~40質量%である。

水相の構成成分は水であるが、40質量%は水と、水に溶解する水性成分(但し界面活性剤は含まない)の合計量を意味する。(b)(c)成分を含み、(a)(d)(e)成分は含めない。

40

【0043】

一方、油相(外相)は油中水型乳化日焼け止め化粧料全量に対して60~85質量%であることが好ましい。油相を構成する油分は特に限定されない。

【0044】

本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料には、上記成分の他に、本発明の目的・効果を損なわない限りにおいて、通常化粧品に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することができる。このような成分としては、水溶性高分子、油溶性高分子、高分子粉末、乳化剤(上記(e)成分以外)、ロウ類、アルコール類、液体油脂、エステル油、炭化水素油、シリコーン油、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、薬剤、紫外線吸収剤(上

50

記(a)成分、(b)成分以外のもの)、紫外線散乱剤(上記(e)成分以外のもの)、有機変性粘土鉱物等が挙げられる。以下に例示する。

【0045】

水溶性高分子としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(以下、「AMPS」と略記する)のホモポリマー、あるいはコポリマーが挙げられる。コポリマーは、ビニルピロリドン、アクリル酸アミド、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等のコモノマーとからなるコポリマーである。すなわち、AMPSホモポリマー、ビニルピロリドン/AMPS共重合体、ジメチルアクリルアミド/AMPS共重合体、アクリル酸アミド/AMPS共重合体、アクリル酸ナトリウム/AMPS共重合体等が例示される。

10

【0046】

さらに、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム/アクリル酸アルキル/メタクリル酸ナトリウム/メタクリル酸アルキル共重合体、カラギーナン、ベクチン、マンナン、カードラン、コンドロイチン硫酸、デンプン、グリコーゲン、アラビアガム、ヒアルロン酸ナトリウム、トラガントガム、キサンタンガム、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアム、カルボキシメチルグアム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、寒天等が例示される。

【0047】

油溶性高分子としては、トリメチルシロキシケイ酸、アルキル変性シリコーン、ポリアミド変性シリコーン等が例示される。

20

【0048】

高分子粉末としては、ジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル等が例示される。

【0049】

ロウ類としては、ミツロウ、カンデリラロウ、カルナウバロウ、ラノリン、液状ラノリン、ジョジョバロウ等が例示される。

【0050】

乳化剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が例示される。

30

【0051】

アルコール類としては、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール等の高級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどの多価アルコール等が例示される。

【0052】

液体油脂としては、例えば、アボカド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が例示される。

40

【0053】

エステル油としては、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、イソノナン酸イソノニル、1,2-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エ

50

ステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチル等が例示される。
【0054】

炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、ブリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロッシュワックス等が例示される。

【0055】

シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、オクタメチルシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が例示される。
【0056】

脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、アラキドン酸等が例示される。

【0057】

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、アラキルアルコール、バチルアルコール、キミルアルコール、カルナービルアルコール、セリルアルコール、コリヤニルアルコール、ミリシルアルコール、ラクセリルアルコール、エライジルアルコール、イソステアリルグリセリルエーテル、オクチルアルコール、トリアコンチルアルコール、セラキルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール等が例示される。
【0058】

脂肪酸エステルとしては、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸コレステリル、ミツロウ脂肪酸2-オクチルドデシル等が例示される。

【0059】

薬剤としては、L-アスコルビン酸およびその誘導体の塩、グリチルリチン酸ジカリルム、グリチルリチン酸モノアンモニウム等のグリチルリチン酸およびその誘導体、グリチルレチン酸ステアリルなどのグリチルレチン酸およびその誘導体、アラントイン、トラネキサム酸およびその誘導体の塩、アルコキシサリチル酸およびその誘導体の塩、グルタチオンおよびその誘導体の塩、アラントイン、アズレンなどが例示される。
【0060】

上記(a)(b)成分以外の紫外線吸収剤としては、例えば、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、メトキシケイ皮酸イソプロピル、メトキシケイ皮酸イソアミルなどの桂皮酸誘導体；パラ-アミノ安息香酸(以下、「PABA」と略記)、エチルPABA、エチル-ジヒドロキシプロピルPABA、エチルヘキシル-ジメチルPABA、グリセリルPABA等のPABA誘導体；ホモサラート(homosalate)、エチルヘキシルサリチラート、ジプロピレングリコールサリチラート、TEAサリチラート等のサリチル酸誘導体；ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン、ベンゾ

フェノン-4、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6、ベンゾフェノン-8、ベンゾフェノン-9、ベンゾフェノン-12等のベンゾフェノン誘導体；3-ベンジリデンショウノウ、4-メチルベンジリデンショウノウ、ベンジリデンショウノウスルホン酸、メト硫酸ショウノウベンザルコニウム、テレフタリリデンジショウノウスルホン酸、ポリアクリルアミドメチルベンジリデンショウノウ等のベンジリデンショウノウ誘導体；アニソトリアジン、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチヘキシルブタミドトリアゾン、2,4,6-トリス(ジイソブチル-4'-アミノベンザルマロナート)-5-トリアジン等のトリアジン誘導体；フェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム等のフェニルベンゾイミダゾール誘導体；ドロメトリゾール(Drometrizole)トリシロキサン、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)等のフェニルベンゾトリアゾール誘導体；アントラニル酸メンチル等のアントラニル誘導体；エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオナート等のイミダゾリン誘導体；ベンザルマロナート官能基を有するポリオルガノシロキサン等のベンザルマロナート誘導体；1,1-ジカルボキシ(2,2'-ジメチルプロピル)-4,4-ジフェニルブタジエン等の4,4-ジアリールブタジエン誘導体などが例示される。
10

【0061】

上記(e)成分以外の紫外線散乱剤としては、疎水化処理した、カオリン、炭酸カルシウム等の無機顔料などが例示される。

【0062】

有機変性粘土鉱物としては、第4級アンモニウム塩型カチオン変性粘土鉱物などが例示される。
20

【0063】

本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、乳液状製品やクリーム状の製品がある。これらの製品は、前記した必須成分および化粧料に通常配合される成分を混合して常法により製造することができる。

【実施例】

【0064】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、配合量はすべて質量%で示す。

【0065】
30

「実施例1、比較例1~4」

下記表1に示す処方により日焼け止め化粧料を調製した。具体的には、(1)~(8)[Aパート]に、(9)[Bパート]を添加して均一分散し、さらにここに(10)~(12)[Cパート]を添加して均一分散した後、(13)~(20)[Dパート]を徐々に乳化して、油中水型乳化日焼け止め化粧料を得た。

なお、実施例1、比較例1~4の水相は、30.9~31.15質量%である。

【0066】

[結晶化の有無]

得られた日焼け止め化粧料(試料)について、それぞれフェニルベンゾイミダゾールスルホン酸の結晶化の有無について、下記により評価した。結果を表1に示す。
40

<試験法>

0と40を1時間ごとにサイクルする条件下で1ヶ月間静置した各試料を顕微鏡観察(OLYMPUS社製 BX-50-33PHD ×400)により、結晶の存在を下記評価基準により評価した。

<評価基準>

結晶が観察される：有

結晶が観察されない：無

【0067】

[変臭防止・抑制安定性]

得られた日焼け止め化粧料(試料)について、それぞれ変臭防止・抑制効果について下

50

記により評価した。結果を表1に示す。

<試験方法>

50の恒温層内に1ヶ月間静置した各試料を女性パネル(10名)に実際に使用させて、塗布時の臭いを下記評価基準により評価した。

<評価基準>

- ：10名中、9名以上が許容内の臭いであると回答した。
- ：10名中、6～8名が許容内の臭いであると回答した。
- ：10名中、3～5名が許容内の臭いであると回答した。
- ×：10名中、3名未満が許容内の臭いであると回答した。

【0068】

【表1】

	実施例 1	比較例			
		1	2	3	4
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	残余	残余	残余	残余	残余
(2) ジメチルポリシロキサン(*1)	2	2	2	2	2
(3) イソノナン酸イソノニル	3	3	3	3	3
(4) トリメチルシロキシケイ酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(5) ジメチコジエチルベンザルマロネート(*2) [(a) 成分]	5	5	5	5	5
(6) メトキシケイ皮酸エチルヘキシル(*3)	5	5	5	5	5
(7) オクトクリレン(*4)	5	5	5	5	5
(8) アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体(*5) [(d) 成分]	1	1	1	1	1
(9) 有機変性粘土鉱物(*6)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(10) パルミチン酸デキストリン処理酸化亜鉛(*7) [(e) 成分]	10	10	10	10	10
(11) ステアリン酸処理二酸化チタン(*8) [(e) 成分]	5	5	5	5	5
(12) ポリメチルシルセスオキサン	5	5	5	5	5
(13) イオン交換水	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
(14) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(*9) [(b) 成分]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(15) アミノメチルプロパノール[(c) 成分]	0.49	0.37	0.24	0.12	-
(16) トリエタノールアミン	-	0.2	0.41	0.62	0.9
(17) グリセリン	1	1	1	1	1
(18) エデト酸三ナトリウム塩	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(19) エチルアルコール(95度)	5	5	5	5	5
(20) フェノキシエタノール	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
結晶化の有無	無	有	有	有	有
変臭防止・抑制	○	○	◎	◎	◎

(*1)ジメチルポリシロキサン：「KF96A-6T」(信越化学工業(株)製)

(*2)ジメチコジエチルベンザルマロネート：「パルソールSLX」(DSMニュートリションジャパン(株)製)

(*3)メトキシケイ皮酸エチルヘキシル：「パルソールMCX」(DSMニュートリションジャパン(株)製)

(*4)オクトクリレン：「パルソール340」(DSMニュートリションジャパン(株)製)

(*5)アルキル鎖・シリコーン鎖分岐型ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体：「KF6038」(信越化学工業(株)製)

(*6)有機変性粘土鉱物：「ベントン38VCG」(エレメンティススペシャリティーズ製)

10

20

30

40

50

(*7) パルミチン酸デキストリン処理酸化亜鉛：「W S X - M Z - 7 0 0」（テイカ（株）製）

(*8) ステアリン酸処理二酸化チタン：「T T O - V - 4」（石原産業（株）製）

(*9) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸：「E u s o l e x 2 3 2」（メルク社製）

【0069】

表1の結果から明らかなように、本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、50放置によってもフェニルベンズイミダゾールスルホン酸の結晶が発生せず、極めて安定であることが分かる。さらに、変臭防止・抑制効果にも優れることが確認されている。

【産業上の利用可能性】

10

【0070】

本発明によれば、紫外線防御能に優れ、かつ紫外線吸収剤の結晶が析出せず、基剤の安定性に極めて優れた油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供出来る。本発明は、特に乳液状のサンスクリーン製品として好ましく利用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
A 6 1 K 8/894 (2006.01)	A 6 1 K 8/894
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

(56)参考文献 特開2005-263794 (JP, A)
国際公開第2007/135196 (WO, A1)
特開平11-292748 (JP, A)
特開平08-026972 (JP, A)
特開平10-175839 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A 6 1 K 8/00 - 8/99
A 6 1 Q 1/00 - 90/00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)