

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065104 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/41 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/40 (2006.01)

市都筑区早瀬 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 ウイングリー
ン特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/032604

(22) 国際出願日: 2018年9月3日(03.09.2018)

(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 2017-191700 2017年9月29日(29.09.2017) 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: 渡辺 つかさ (WATANABE, Tsukasa);
〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早瀬 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
瀬 2-2-1 株式会社資生堂リサーチセン
ター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 香取 崇広
(KATORI, Takahiro); 〒2248558 神奈川県横浜

(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, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, 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).

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

(54) 発明の名称: 水中油型乳化化粧品

(57) Abstract: Provided is an oil-in-water type emulsion cosmetic which exhibits a high-level sunscreen effect but yet has a low viscosity and a high stability and is easy to use. The oil-in-water type emulsion cosmetic according to the present invention comprises (A) an agar microgel, (B) one or more kinds of powders selected from (b1) a clay mineral powder and (b2) a highly oil-absorbing spherical powder, (C) a polyoxyethylene-hardened castor oil having an HLB value of 10-17; (D) an oil-soluble UV absorber, (E) 0.01-0.13 mass% of an (acrylate/alkyl acrylate (C10-30)) cross polymer, and (F) 0-0.5 mass% of a UV scattering agent, and is characterized in that the viscosity at 25°C is not higher than 10,000 mPa s.

(57) 要約: 本発明は、高水準の日焼け止め効果を有しながらも、低粘度かつ安定であり、使用性に優れた水中油型乳化化粧品を提供する。本発明の水中油型乳化化粧品は、(A) 寒天ミクロゲル、(B) (b1) 粘土鉱物粉末及び(b2) 高吸油性球状粉末から選択される1種又は2種以上の粉末、(C) HLB値が10~17であるポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、(D) 油溶性紫外線吸収剤、(E) (アクリレート/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマーを0.01~0.13質量%、及び(F) 紫外線散乱剤を0~0.5質量%含み、25°Cにおける粘度が10000 mPa・s以下であることを特徴とする。

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ものである。より詳しくは、高い日焼け止め効果を有しながらも、低粘度かつ安定であり、使用性に優れた水中油型乳化化粧料を提供する。本発明の水中油型乳化化粧料は、日焼け止め化粧料はもちろん、メーキャップ製品、ヘア製品等にも広く応用が可能である。

背景技術

[0002] 日焼け止め化粧料に配合される紫外線吸収剤は、油溶性紫外線吸収剤と水溶性紫外線吸収剤とに大別される。

水溶性紫外線吸収剤は、日焼け止め化粧料にみずみずしい使用感触を付与できるが、油溶性紫外線吸収剤と比べて十分な紫外線防御能を達成することが難しい。

一方、油溶性紫外線吸収剤は紫外線防御能に優れるものの、高い日焼け止め効果を達成するのに十分な量で用いると、油分量が多くなって化粧料が不安定になり、また、使用感触も油っぽくなり、みずみずしさに欠けてしまう。

[0003] みずみずしい使用感触でありながら、紫外線防御能の高い日焼け止め化粧料を得る試みとして、日焼け止め剤に水溶性紫外線吸収剤を使用し、その紫外線防御能を増幅させるために、寒天マイクロゲルを配合することが提案されている（特許文献１）。このタイプのマイクロゲルは、べたつき感、きしみ感がなく、優れた使用性を有することなどから増粘剤としても広く知られている（特許文献２）。

しかしながら、寒天マイクロゲルのような増幅剤を用いても、水溶性紫外線吸収剤をベースとする化粧料では、例えばSPF50+のような高い日焼け止め効果を実現することは難しい。

[0004] そこで、高い紫外線防御能と使用感触の両立を図る手段として、油溶性紫外線吸収剤を日焼け止め剤の主剤とし、その配合量をできるだけ抑えつつ、寒天ミクロゲルのような増幅剤で紫外線防御能を向上させることが考えられる。

ところが、油溶性紫外線吸収剤を寒天ミクロゲル等の増幅剤と組み合わせると、油分量が多くなって化粧料の安定性が損なわれるほか、塗布する際に油っぽく、べたついた使用感触となってしまう。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-051922号公報

特許文献2：特開2001-342451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高水準の日焼け止め効果（紫外線防御能の数値（吸光度積算値）が95以上）を有しながらも、低粘度かつ安定であり、使用性に優れた水中油型乳化化粧料を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

(A) 寒天ミクロゲル、

(B) (b1) 粘土鉱物粉末及び(b2) 高吸油性球状粉末から選択される1種又は2種以上の粉末、

(C) HLB値が10～17であるポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、

(D) 油溶性紫外線吸収剤、

(E) (アクリレーツ／アクリル酸アルキル(C10-30)) クロスポリマーを0.01～0.13質量%、及び

(F) 紫外線散乱剤を0～0.5質量%

含み、25℃における粘度が10000mPa・s以下である

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

[0008] 本発明は、日焼け止め剤の主剤として油溶性紫外線吸収剤を含む水中油型乳化化粧料に、寒天ミクロゲル、特定の粉末、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、特定量の（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーを配合することにより、高水準の日焼け止め効果を実現しつつ、安定性に優れ、低粘度でさらさらとした塗布感触を得ることができる。具体的には、油溶性紫外線吸収剤と、その効果を増幅する種々の成分とを配合したことにより、従来より少量の油溶性紫外線吸収剤で高い日焼け止め効果を達成することができる。また、高水準の日焼け止め効果を達成できるため、紫外線散乱剤を別途高配合する必要がなく、塗布後に白浮きしにくい。さらに、油溶性紫外線吸収剤の配合量を低減できると同時に、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油及び（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマー等を配合したことにより、低粘度でありながら安定性に優れ、塗布時にさらさらとした使用感触を付与することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0010] <（A）寒天ミクロゲル>

本発明において（A）寒天ミクロゲルとは、寒天を水または水性成分に溶解し、放置冷却してゲル化させた後に、これを粉砕してミクロゲルとしたものである。

寒天としては、ゲル化力の高いアガロースを主成分とするものであれば特に制限されず、天然物又は市販品をそのまま使用することができる。寒天ミクロゲルにおける寒天濃度は、0.01～1.5質量％が好ましく、さらに好ましくは、0.05～1質量％である。

[0011] 水性成分としては、化粧料、医薬品分野において用いられ得る水性成分であれば特に限定されるものでなく、例えば1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類や、エタノール、プロパノール等の低級

アルコールのほか、一般に化粧料の水相成分として配合される成分を含有することができる。具体的には、メタリン酸塩、エデト酸塩等のキレート剤や、pH調整剤、防腐剤等が例示されるが、これら例示に限定されるものでない。

[0012] 寒天ミクロゲルは、常法に従って得ることができ、例えば、特開2001-342451号公報に開示されている方法により製造することができる。

本発明において寒天ミクロゲルの平均粒径は0.1~1000 μ mであり、好ましくは1~300 μ m程度、より好ましくは10~200 μ m程度である。また、寒天ミクロゲルのゲル強度は、ゲル自体がその形状を維持できる程度のものでは特に限定されるものでない。

[0013] 本発明において、(A)寒天ミクロゲルの水中油型乳化化粧料への配合量は、水中油型乳化化粧料全量に対して10~40質量%が好ましく、さらに好ましくは15~30質量%である。

[0014] <(B)粉末>

本発明で用いられる(B)粉末は、通常化粧料においては使用感触の向上を目的として配合されることが一般的であるが、本発明においては、上記(A)寒天ミクロゲルと同様に、(D)油溶性紫外線吸収剤の紫外線防御能を増幅する効果も有する。

粉末として、以下の(b1)粘土鉱物粉末及び(b2)高吸油性球状粉末から選択される1種又は2種以上を用いることができる。

[0015] (b1)粘土鉱物粉末

粘土鉱物粉末は、天然、合成のいずれのものも任意に用いることができる。具体的には、タルク(含水ケイ酸マグネシウム： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、カオリン(含水ケイ酸アルミニウム： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、サポナイト(含水ケイ酸アルミニウムマグネシウム： SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 、水の混合物)、セリサイト(微結晶含水ケイ酸アルミニウムカリウム： $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、マイカ(含水ケイ酸アルミニウムカリウム： $\text{KA l}_2 \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、窒化ホウ素(BN

）等が好ましく用いられる。これらの中でも、特にタルクが好ましい。

[0016] (b 2) 高吸油性球状粉末

高吸油性球状粉末は、JIS K5101-13-2に準じて測定した吸油量が20ml/100g以上、より好ましくは40ml/100g以上となる球状粉末を意味する。

吸油量の具体的な測定手順としては、ガラス板上に粉末を5gとり、一級アマニ油を滴下し、へらで均一に練りながら粉末が一つの固まりとしてまとまるのに必要な一級アマニ油量を求め、これを粉末100gあたりに換算した量を当該粉末の吸油量とする。すなわち、吸油量(ml/100g)は下記式によって求められる。

$$O = (V/m) \times 100$$

式中、O：吸油量(ml/100g)、m：粉末の質量(g)、V：消費した一級アマニ油の容量(ml)

[0017] 高吸油性球状粉末の具体例としては、無水ケイ酸(吸油量20ml/100g、120ml/100g等)、ポリメタクリル酸メチル(吸油量46.5ml/100g)、酢酸セルロースの球状粉末(吸油量70ml/100g)等が挙げられるが、これらに限定されない。市販品を使用してもよく、例えばサンスフェアル51S(AGCエスアイテック株式会社製)、テクポリマーAQUA(積水化成工業株式会社製)、セルロフロー(チッソ株式会社製)等が挙げられる。

[0018] 本発明において、(B)粉末の水中油型乳化化粧料への配合量は、水中油型乳化化粧料全量に対して1～10質量%が好ましく、さらに好ましくは2～8質量%である。

[0019] <(C) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油>

本発明で用いることができる(C)ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油は、HLB値が10～17、より好ましくはHLB値が12～15であるものの中から選ばれる1種又は2種以上であることが好適である。このうち、特に好適な例としては、POE(60)硬化ヒマシ油(HLB=14.0)が挙

げられる。市販品では、ニッコールHCO-60（日光ケミカルズ株式会社製）等を用いることができる。

[0020] 本発明において、(C) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油の水中油型乳化化粧料への配合量は、水中油型乳化化粧料全量に対して0.1～1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.2～0.8質量%である。

[0021] <(D) 油溶性紫外線吸収剤>

本発明における(D) 油溶性紫外線吸収剤は、従来から化粧料に使用されているものでよく特に限定されない。例えば、メトキシケイヒ酸誘導体、サリチル酸誘導体、ベンゾイル誘導体、カンファー誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、及びポリシリコーン系が挙げられる。具体的には、パラメトキシケイヒ酸2-エチルヘキシル、オキシベンゾン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、オクチルトリアゾン、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、ジオクチルブタミドトリアゾン、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、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸-2'-エチルヘキシルエステル、ポリシリコーン-15、サリチル酸オクチル、サリチル酸ホモメンチル、p-メチルベンジリデンカンファーなどが挙げられる。これらは、必要に応じて1種又は2種以上の組み合わせで配合することができる。

[0022] 本発明において、(D) 油溶性紫外線吸収剤の水中油型乳化化粧料への配合量は、水中油型乳化化粧料全量に対して5～20質量%が好ましく、より好ましくは10～18質量%である。

[0023] <(E) (アクリレーツ／アクリル酸アルキル(C10-30)) クロスポリマー>

本発明で用いられる(E) (アクリレーツ／アクリル酸アルキル(C10-30)) クロスポリマーは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を主鎖とするポリマーのカルボキシル基の少なくとも一部がアルキル基によりエステル化されたポリマーである。エステル結合によって結合しているアルキル基

は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、その炭素数は10～30である。当該ポリマーの市販品としては、PEMULEN TR-1、TR-2（いずれもルブリゾール社製）等が挙げられる。

[0024] 本発明において、（E）（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10～30））クロスポリマーの配合量は、水中油型乳化化粧料全量に対して、好ましくは0.01～0.13質量％であり、より好ましくは0.05～0.12質量％である。

[0025] <（F）紫外線散乱剤>

本発明では、紫外線防御能をさらに向上させるために（F）紫外線散乱剤を任意に配合することができる。しかし、配合する場合であっても水中油型乳化皮膚化粧料全量に対して0.5質量％以下とする。紫外線散乱剤を0～0.5質量％の範囲とすることで、塗布後の白浮きを抑えることができる。

[0026] 紫外線散乱剤の具体例としては、酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄、酸化亜鉛、硫酸バリウム等が挙げられる。また、これらを表面疎水化処理したものでもよく、表面処理の方法としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルポリシロキサン等のシリコーン処理；アルキルシラン処理；パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルコール等によるフッ素処理；N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理；その他、レシチン処理；金属石鹸処理；脂肪酸処理；アルキルリン酸エステル処理等がある。

[0027] 紫外線散乱剤は、平均一次粒子径が100nm以下のものが好ましく、より好ましくは80nm以下である。平均一次粒子径が100nmを大きく超える場合は白浮きや白残りの原因となる傾向がみられる。なお、本発明における平均一次粒子径とは、例えば、透過電子顕微鏡写真から、粒子の長軸と短軸の相加平均として求められる値である。

[0028] 本発明における（F）紫外線散乱剤の配合量は、上記の通り多くても0.5質量％以下であり、より好ましくは0.3質量％以下、さらに好ましくは0.1質量％以下である。0.5質量％を超えて配合すると、塗布後の白さが目立つようになり、粉っぽい使用感を生じる場合がある。

[0029] <粘度>

本発明の水中油型乳化化粧料は、25℃における粘度が10000 mPa・s以下であり、9000 mPa・s以下であることがより好ましく、さらには8000 mPa・s以下であることがより望ましい。本発明において「粘度」とは、25℃でB型粘度計により測定される値である。

[0030] 本発明の水中油型乳化化粧料には、上記成分の他に、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、通常化粧品や医薬品等の皮膚外用剤に用いられる他の任意添加成分、例えば、油脂、ロウ類、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコン油、油相増粘剤、界面活性剤、水溶性紫外線吸収剤、キレート剤、低級アルコール、多価アルコール、pH調整剤、酸化防止剤、粉末成分、香料、水等を必要に応じて適宜配合することができる。ただし、これら例示に限定されるものでない。

[0031] 任意添加成分として、例えば、油相増粘剤を本発明の水中油型乳化化粧料に配合することにより、油相の粘度を調整して、安定性や使用性をさらに改善することができる。

油相増粘剤としては、例えば、デキストリン脂肪酸エステルを配合するのが特に好ましい。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、化粧料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。市販品の好ましい例としては、レオパールTT（千葉製粉株式会社製）を挙げることができる。

本発明の水中油型乳化化粧料に油相増粘剤を配合する場合、その配合量は水中油型乳化化粧料全体に対して、0.1～5質量%が好ましく、さらに好

ましくは0.2～2質量%、より好ましくは0.4～1質量%とすることができる。

[0032] また、任意添加成分として、保湿剤を本発明の水中油型乳化化粧料に配合することにより、保湿効果が向上し、使用性をさらに改善することができる。

保湿剤としては、従来から化粧品に用いられているものであれば特に限られるものではなく、具体的には、グリセリン（例えば、ダイナマイトグリセリン）、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ソルビトール等の多価アルコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等のムコ多糖類、アミノ酸、ピロリドンカルボン酸（PCA）、乳酸等の天然保湿因子（NMF）又はその類似物、細胞間脂質又はその類似物、植物抽出物、可溶性コラーゲン、エラスチン、ケラチン等のタンパク質分解物、キチン、キトサン、酵母抽出物、海藻エキスなどが挙げられる。

本発明の水中油型乳化化粧料に保湿剤を配合する場合、その配合量は1～20質量%が好ましく、さらに好ましくは5～20質量%である。

[0033] さらに、任意添加成分としてカルボキシビニルポリマー、キサンタンガム等の高分子乳化剤を配合することにより、みずみずしい使用性と製剤安定性をさらに向上させることができる。高分子乳化剤のなかでも、特にカルボキシビニルポリマーが好ましい。

カルボキシビニルポリマー（カルボマー）は、カルボキシル基を有する水溶性のビニルポリマーであり、具体的には、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を主鎖とするポリマーである。カルボキシビニルポリマーの市販品としては、Carbopol 940、Carbopol 941、Carbopol 980、Carbopol 981（いずれもルブリゾール社製）等を使用することができる。

本発明の水中油型乳化化粧料にカルボキシビニルポリマーを配合する場合、その配合量は0.001～0.1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.005～0.05質量%である。

[0034] また、本発明の水中油型乳化化粧料は上記構成とすることにより十分な安定性を有するが、任意添加成分として両性界面活性剤を配合することによりさらに安定性を向上させることができる。

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン型両性界面活性剤、アミドベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリニウムベタイン型両性界面活性剤、スルホベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。特に好適な両性界面活性剤としては、ラウリルベタイン（ニッサンアノンBL-SF：日本油脂社製）、ココミドプロピルベタイン（レボン2000HG：三洋化成工業社製）などを挙げるができる。本発明の水中油型乳化化粧料に両性界面活性剤を配合する場合、その配合量は、0.01～1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0035] 上述したように、本発明は油溶性紫外線吸収剤を使用することを前提とした水中油型乳化化粧料を提供するものであり、本発明において水溶性紫外線吸収剤を配合する必要はない。しかし、本発明の効果を妨げない範囲であれば、任意添加成分として水溶性紫外線吸収剤を配合してもよい。

本発明に配合できる水溶性紫外線吸収剤は特に限定されず、例えばフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、2-ヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノンスルホン酸等を挙げることができる。

[0036] 本発明の水中油型乳化化粧料は、例えば、各構成成分を加熱混合し、転相乳化法等の公知の乳化技術により製造することができる。

本発明の水中油型乳化化粧料の形態は特に限定されず、例えば、日焼け止め乳液や日焼け止めクリームとして好適に利用される。また、メーキャップ製品やヘア製品等、日焼け止め効果を必要とする種々の化粧料に広く応用が可能である。

実施例

[0037] 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。

[0038] 以下の各表に掲げた組成を有する水中油型乳化化粧料を常法に従って調製し、以下に記載の方法に従って特性を評価した。なお、寒天は、水または水性成分に溶解した後に放置冷却して固化させ、寒天マイクロゲルの状態にして配合した。寒天の水または水性成分への溶解には、混合、加熱を適宜行い、また、固化（ゲル化）は、溶解後にゲル化温度（固化温度）より低温となるまで放置することにより行った。

[0039] ＜１．粘度＞

VDA型粘度計（芝浦システム株式会社 DIGITAL VISMETRON VDA）を用いて、25℃、ローターNo. 3、回転数12rpm、1分間の条件で測定した。

[0040] ＜２．紫外線防御能＞

測定プレート（Sプレート）（5×5cmのV溝PMMA板、SPFMASTER-PA01）に各例の化粧料（サンプル）を2mg/cm²の量で滴下し、60秒間指で塗布し、15分間乾燥して塗膜を形成した。一方、コントロールは無塗布である。

形成された塗膜の吸光度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、吸光度（Abs）を以下の式に従って算出し、波長280～400nmの照射光について吸光度の積算値を求めた。

$$Abs = -\log(T/T_0)$$

T：サンプルの透過率、T₀：無塗布の透過率

このようにして求めた紫外線防御能の数値（吸光度積算値）が95以上であれば、十分に高い日焼け止め効果（例えばSPF50+）を実現することができる。

[0041] ＜３．安定性（ローリング試験）＞

円筒型の容器に試料を半量充填し、ローリングテスター（濁川理化工業（株）社製）により室温にて試料に45rpmで4時間回転運動を与え、試料の状態変化について観察した。なお、この試験はガラス製容器と樹脂製容器の両方で実施した。

「評価基準」

A：外観において分離がみられず、一層のままであった。

B：外観において若干の油浮きがみられたが、攪拌により均一な状態に戻った。

C：外観において分離がみられ、攪拌しても均一にならなかった。

[0042] ＜4．安定性（ボルテックス試験）＞

試料を充填した樹脂容器を小型シェーカー（IKAジャパン（株）社製）に取り付け、0℃にて2200rpm回転で試料に振動運動を与え、試料の状態変化について観察した。

「評価基準」

A：外観において分離がみられず、一層のままであった。

B：外観において若干の油浮きがみられたが、攪拌により均一な状態に戻った。

C：外観において分離がみられ、攪拌しても均一にならなかった。

[0043] ＜5．使用性（みずみずしさ）＞

実施例及び比較例の各サンプルを、10名の専門パネルに実際に使用してもらい、みずみずしさについて評価してもらった。

「評価基準」

A：7名以上がみずみずしいと評価した。

B：4～6名がみずみずしいと評価した。

C：3名以下がみずみずしいと評価した。

[0044]

[表1]

	実施例1	比較例1
水	残余	残余
エタノール	10.0	10.0
1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0
グリセリン	5.0	5.0
寒天	0.1	～
ラウリルペタイン	0.1	0.1
PEG-60硬化ヒマシ油	0.3	0.3
キサンタンガム	0.1	0.1
(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	0.1	0.1
カルボマー	0.01	0.01
水酸化カリウム	0.05	0.05
ポリブチレングリコール	1.0	1.0
セバシン酸ジイソプロピル	5.0	5.0
ベヘニルアルコール	0.1	0.1
バチルアルコール	0.1	0.1
(パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン	0.5	0.5
シクロペンタシロキサン	3.0	3.0
オキシベンゾン-3	2.0	2.0
オクトクリレン	1.5	1.5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7.5	7.5
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	1.5	1.5
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	2.0	2.0
無水ケイ酸(吸油量120ml/100g)	5.0	5.0
フェノキシエタノール	適量	適量
EDTA-3Na	0.02	0.02
粘度(mPa・s)	7550	4380
紫外線防御能	106.4	82.7
安定性(ガラスローリング)	A	B
安定性(樹脂ローリング)	A	B
安定性(ボルテックス)	A	A
使用性(みずみずしさ)	A	A

[0045] 表1に示されるように、寒天マイクロゲルを配合しない場合には、日焼け止め効果や安定性において十分な効果が得られなかった。

[0046]

[表2]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ラウリルベタイン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PEG-60硬化ヒマシ油	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
寒天	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(アクリレート/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カルボマー	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
水酸化カリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ポリブチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
セバシン酸ジイソプロピル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ベヘニルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
パチルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シクロペンタシロキサン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
オキシベンゾ-3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
オクトクリレン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
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	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
タルク	5.0	-	-	-	-	-
メタクリル酸メチル(吸油量46.5ml/100g)	-	5.0	-	-	-	-
酢酸セルロース(吸油量70ml/100g)	-	-	5.0	-	-	-
無水ケイ酸(吸油量20ml/100g)	-	-	-	5.0	-	-
ポリウレタン(吸油性なし)	-	-	-	-	5.0	-
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量	適量	適量
EDTA-3Na	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
粘度(mPa・s)	3420	3240	3680	4110	4220	2820
紫外線防御能	118.6	101.5	98.1	114.6	87.7	93.9
安定性(ガラスローリング)	A	A	A	A	A	A
安定性(樹脂ローリング)	A	A	A	A	A	A
安定性(ボルテックス)	A	A	A	A	A	A
使用性(みずみずしさ)	A	A	A	A	A	A

[0047] 表2に示されるように、粉末として、タルクや吸油量が20ml/100g以上の高吸油性球状粉末を用いた場合には、高い日焼け止め効果を有し、低粘度かつ安定であり、使用性にも優れていた。一方、吸油量が20ml/100g未満の低吸油性球状粉末を配合した場合やこれらの粉末を含まない場合には、日焼け止め効果が劣っていた。

[0048]

[表3]

	比較例4	比較例5	比較例6
水	残余	残余	残余
エタノール	10.0	10.0	10.0
1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0
寒天	0.1	0.1	0.1
ラウリルベタイン	0.1	0.1	0.1
PEG-10ジメチコン	0.3	-	-
セチルリン酸カリウム	-	0.3	-
キサンタンガム	0.1	0.1	0.1
(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	0.1	0.1	0.1
カルボマー	0.01	0.01	0.01
水酸化カリウム	0.05	0.05	0.05
ポリブチレングリコール	1.0	1.0	1.0
セバシン酸ジイソプロピル	5.0	5.0	5.0
ベヘニルアルコール	0.1	0.1	0.1
バチルアルコール	0.1	0.1	0.1
(パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン	0.5	0.5	0.5
シクロペンタシロキサン	3.0	3.0	3.0
オキシベンゾン-3	2.0	2.0	2.0
オクトクリレン	1.5	1.5	1.5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5
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	1.5	1.5	1.5
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	2.0	2.0	2.0
無水ケイ酸(吸油量120ml/100g)	5.0	5.0	5.0
フェノキシエタノール	適量	適量	適量
EDTA-3Na	0.02	0.02	0.02
粘度(mPa・s)	7500	4430	4380
紫外線防御能	101.0	57.3	104.7
安定性(ガラスローリング)	C	C	A
安定性(樹脂ローリング)	C	C	C
安定性(ボルテックス)	A	C	A
使用性(みずみずしさ)	A	C	A

[0049] 表3に示されるように、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油以外の界面活性剤を用いた場合には、製剤安定性に劣っていた。

[0050]

[表4]

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
水	残余	残余	残余	残余
エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0
1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0
寒天	0.1	0.1	0.1	0.1
ラウリルベタイン	0.1	0.1	0.1	0.1
PEG-60硬化ヒマシ油	0.3	0.3	0.3	0.3
キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1
(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	—	—	—	0.15
ステアロキシヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.1	—	—	—
メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート・メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート共重合体	—	0.1	—	—
カルボマー	0.01	0.01	0.01	0.01
水酸化カリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
ポリブチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0
セバシン酸ジイソプロピル	5.0	5.0	5.0	5.0
ベヘニルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1
パチルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1
(パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン	0.5	0.5	0.5	0.5
シクロペンタシロキサン	3.0	3.0	3.0	3.0
オキシベンゾン-3	2.0	2.0	2.0	2.0
オクトクリレン	1.5	1.5	1.5	1.5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7.5	7.5	7.5	7.5
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	1.5	1.5	1.5	1.5
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	2.0	2.0	2.0	2.0
無水ケイ酸(吸油量120ml/100g)	5.0	5.0	5.0	5.0
フェノキシエタノール	適量	適量	適量	適量
EDTA-3Na	0.02	0.02	0.02	0.02
粘度(mPa・s)	2140	2360	7660	9840
紫外線防御能	104.0	106.3	118.2	107.9
安定性(ガラスローリング)	C	C	B	A
安定性(樹脂ローリング)	C	C	B	A
安定性(ボルテックス)	A	C	C	B
使用性(みずみずしさ)	C	C	A	C

[0051] 表4に示されるように、(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー以外的高分子を乳化剤として用いた場合には安定性に劣っていた。また、(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマーの量が多すぎる場合にも使用性に劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 寒天ミクロゲル、
(B) (b 1) 粘土鉱物粉末及び (b 2) 高吸油性球状粉末から選択される 1 種又は 2 種以上の粉末、
(C) HLB 値が 10～17 であるポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、
(D) 油溶性紫外線吸収剤、
(E) (アクリレーツ／アクリル酸アルキル (C10－30)) クロスポリマーを 0.01～0.13 質量%、及び
(F) 紫外線散乱剤を 0～0.5 質量%
含み、25℃における粘度が 10000 mPa・s 以下である水中油型乳化化粧品。
- [請求項2] 油相増粘剤をさらに含み、油相増粘剤がデキストリン脂肪酸エステルである、請求項 1 に記載の水中油型乳化化粧品。
- [請求項3] カルボキシビニルポリマーをさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の水中油型乳化化粧品。
- [請求項4] 保湿剤をさらに含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水中油型乳化化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A61K8/73(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i,
A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i,
A61K8/41(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/81(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)

Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2014-210770 A (KOSE CORPORATION) 13 November 2014 (Family: none)	1-4
A	JP 2009-203200 A (SHISEIDO CO., LTD.) 10 September 2009 (Family: none)	1-4
A	JP 2011-051922 A (SHISEIDO CO., LTD.) 17 March 2011 & US 2012/0195841 A1 & EP 2474295 A1 & AU 2010290666 A1 & KR 10-2012-0023805 A & CN 102596150 A	1-4



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
16.11.2018

Date of mailing of the international search report
27.11.2018

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/JP2018/032604

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-087084 A (SHISEIDO CO., LTD.) 10 May 2012 & US 2013/0231401 A1 & EP 2630948 A1 & TW 201216994 A & KR 10-2013-0056906 A & CN 103249399 A & HK 1187258 A1	1-4
A	JP 2011-074071 A (SHISEIDO CO., LTD.) 14 April 2011 & US 2012/0164086 A1 & EP 2474296 A1 & CN 102596151 A & KR 10-2012-0060833 A & ES 2607713 T3	1-4
A	JP 2009-286748 A (SHISEIDO CO., LTD.) 10 December 2009 (Family: none)	1-4
A	JP 2008-303163 A (KAO CORPORATION) 18 December 2008 (Family: none)	1-4
A	JP 2012-201664 A (SHISEIDO CO., LTD.) 22 October 2012 & TW 201244749 A	1-4
A	JP 2011-236202 A (SHISEIDO CO., LTD.) 24 November 2011 (Family: none)	1-4
A	JP 2011-111446 A (SHISEIDO CO., LTD.) 09 June 2011 (Family: none)	1-4
A	JP 2011-073971 A (SHISEIDO CO., LTD.) 14 April 2011 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/73(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/81(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. A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2014-210770 A (株式会社コーセー) 2014.11.13, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-203200 A (株式会社資生堂) 2009.09.10, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-051922 A (株式会社資生堂) 2011.03.17, & US 2012/0195841 A1 & EP 2474295 A1 & AU 2010290666 A1 & KR 10-2012-0023805 A & CN 102596150 A	1-4

☑ 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

16.11.2018

国際調査報告の発送日

27.11.2018

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)

松井 一泰

4D

5805

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
A	JP 2012-087084 A (株式会社資生堂) 2012. 05. 10, & US 2013/0231401 A1 & EP 2630948 A1 & TW 201216994 A & KR 10-2013-0056906 A & CN 103249399 A & HK 1187258 A1	1-4
A	JP 2011-074071 A (株式会社資生堂) 2011. 04. 14, & US 2012/0164086 A1 & EP 2474296 A1 & CN 102596151 A & KR 10-2012-0060833 A & ES 2607713 T3	1-4
A	JP 2009-286748 A (株式会社資生堂) 2009. 12. 10, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-303163 A (花王株式会社) 2008. 12. 18, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2012-201664 A (株式会社資生堂) 2012. 10. 22, & TW 201244749 A	1-4
A	JP 2011-236202 A (株式会社資生堂) 2011. 11. 24, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-111446 A (株式会社資生堂) 2011. 06. 09, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-073971 A (株式会社資生堂) 2011. 04. 14, (ファミリーなし)	1-4