

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810317.6

[51] Int. Cl.

A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/37 (2006.01)

A61Q 1/00 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100574739C

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03810317.6

[30] 优先权

[32] 2002.5.9 [33] JP [31] 134438/2002

[32] 2002.5.20 [33] JP [31] 144565/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005701 2003.5.7

[87] 国际公布 WO2003/094865 日 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.8

[73] 专利权人 株式会社资生堂

地址 日本东京都中央区

[72] 发明人 小口希 宫原令二 鹿子木宏之
大村孝之

[56] 参考文献

WO0101949A 2001.1.11

CN1196238A 1998.10.21

WO0174294A 2001.10.11

WO0155128A 2001.8.2

A model for quantifying absorption through abnormal skin. . Scott, R. C. J. Invest. Dermatol. , Vol. 86 No. 2. 1986

审查员 张伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

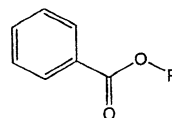
权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图 3 页

[54] 发明名称

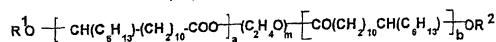
皮肤外用制剂

[57] 摘要

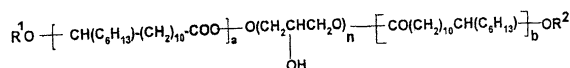
本发明为皮肤外用制剂，其特征在于含有下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯。可提供具有清爽使用感的、且可稳定地配合药剂或紫外线吸收剂的皮肤外用制剂。另外，本发明为防晒油包水型乳化化妆料，其特征在于含有下述通式(2)或(3)所示的多羟基硬脂酸的酯键物、下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯与紫外线吸收剂。可提供具有可稳定地配合紫外线吸收剂的、且使用性优良的油包水型乳化组合物组成的防晒化妆料。(式1)式中，R表示碳数8~15的直链或支链的烷基。(式2)式中，R¹、R²分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基，a+b表示1~30的整数，m表示10~200的整数。(式3)式中，R¹、R²分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基，a+b表示1~30的整数，n表示1~30的整数。



(1)

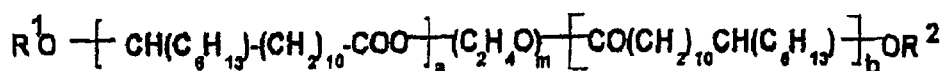


(2)



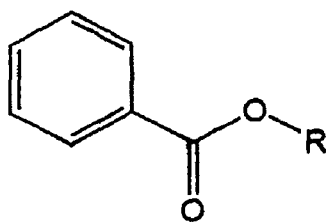
(3)

1. 防晒油包水乳剂型化妆品, 其特征在于, 相对于所述化妆品的总量而言, 含有质量百分率为 0.1~5.0% 的下述通式 (2) 所示的聚乙二醇与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物作为乳化剂、下述通式 (1) 所示的相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.1~50% 的安息香酸烷基酯与相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.01~30.0% 的紫外线吸收剂,



(2)

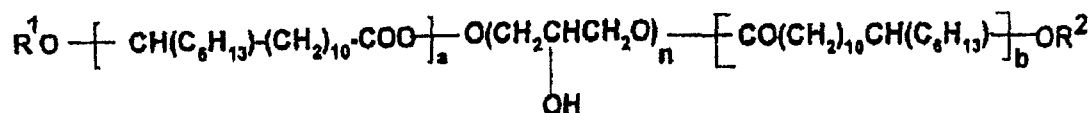
式中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为 1~6 的低级烷基, $a+b$ 表示 1~30 的整数, m 表示 10~200 的整数;



(1)

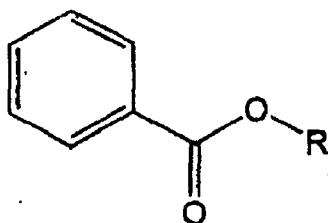
式中, R 表示碳数 8~10 的直链或支链的烷基。

2. 防晒油包水乳剂型化妆品, 其特征在于, 相对于所述化妆品的总量而言, 含有质量百分率为 0.1~5.0% 的下述通式 (3) 所示的聚甘油与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物作为乳化剂、下述通式 (1) 所示的相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.1~50% 的安息香酸烷基酯与相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.01~30.0% 的紫外线吸收剂,



(3)

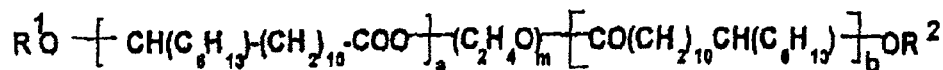
式中， R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为 1~6 的低级烷基， $a+b$ 表示 1~30 的整数， n 表示 1~30 的整数；



(1)

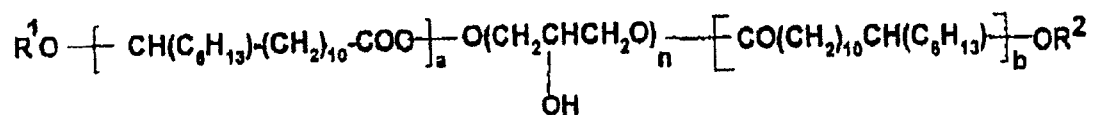
式中， R 表示碳数 8~10 的直链或支链的烷基。

3. 防晒油包水乳剂型化妆品，其特征在于含有下述通式 (2) 所示的聚乙二醇与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物及 (3) 所示的聚甘油与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物作为乳化剂、下述通式 (1) 所示的相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.1~50% 的安息香酸烷基酯与相对于所述化妆品的总量质量百分率为 0.01~30.0% 的紫外线吸收剂，其中，通式 (2) 所示的聚乙二醇与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物及 (3) 所示的聚甘油与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯化物的总质量百分含量相对于所述化妆品的总量为 0.1~5.0%，



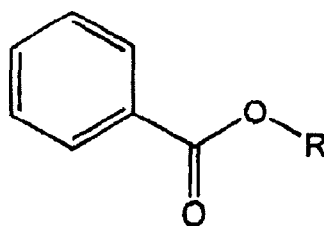
(2)

式中， R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为 1~6 的低级烷基， $a+b$ 表示 1~30 的整数， m 表示 10~200 的整数；



(3)

式中， R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为 1~6 的低级烷基， $a+b$ 表示 1~30 的整数， n 表示 1~30 的整数；



(1)

式中， R 表示碳数 8~10 的直链或支链的烷基。

4. 权利要求 1、2 或 3 所述的防晒油包水乳剂型化妆品，其进一步含有紫外线散射剂。

皮肤外用制剂

技术领域

本发明涉及皮肤外用制剂。更详细地说，特别涉及使用起来感觉特别清爽、配合了可充分溶解难溶性的紫外线吸收剂和药剂的油分的皮肤外用制剂。

本发明涉及防晒的油包水型(W/O型)乳化化妆料。更详细地说，涉及不粘、清爽使用感优良的、可稳定地配合难溶性紫外线吸收剂的油包水型乳化防晒化妆料。

背景技术

以往，大量使用感清爽的硅油被开发，并配合入皮肤外用制剂。例如，专利文献1公开了一种含有水可分散组分和酯的个人护理组合物，它能有效地将多种有益制剂输送和/或沉积在皮肤内部和表面，相对而言不刺激，因此适用于具有敏感皮肤的人群和眼睛。而专利文献2公开了具有改善了防止氧化作用的化妆品或药物制剂和食品及食品增补剂。该化妆品或药物产品特别适合于皮肤护理以及防止氧化性应激和老化现象。

专利文献1 (CN 1366874A)

专利文献2: CN 1396918A

但是，硅油对紫外线吸收剂和药剂的溶解性差，因此，人们希望将对药剂和紫外线吸收剂溶解性良好的烃类油分配合入皮肤外用制剂。

另一方面，虽然烃类油分对药剂和紫外线吸收剂的溶解性好，但是一旦配合量高有变粘的倾向，这是个需要解决的问题。

本发明的发明者们对上述课题进行了锐意的研究，结果发现：如果将具有特定结构的安息香酸烷基酯配合入皮肤外用制剂，将得到使用感清爽、且可稳定地配合药剂和紫外线吸收剂的皮肤外用制剂，从而完成了本发明。

本发明的目的在于通过配合作为油分的特定的安息香酸烷基酯，提供使用感清爽、易配合难溶性的紫外线吸收剂和药剂的皮肤外用制剂。

油包水型乳化组合物的防晒化妆料的油相为连续相（外相）。因此，与水包油型乳化组合物的防晒化妆料相比，其对微生物的抵抗性高，进而在使用时，会在皮肤表面上残留水分通透性低的油膜，长时间防止皮肤干燥，同时，即使由于洗澡、洗涮或出汗等接触水也较少，出现再乳化，因此可用作优良的基剂而用于防晒化妆料。

但是，作为以往的油包水型乳化组合物的防晒化妆料，必须将高极性的紫外线吸收剂溶解、很好的配合于油相，因此存在着会出现经时的分解或凝集的现象，缺乏长期的经时稳定性的问题。

进而关于使用性，与水包油型的防晒化妆料相比，具有发粘和油性感，扩展性差的问题。

由于上述问题，人们希望开发出对高极性的紫外线吸收剂具有优良溶解性的油分，进而开发出对溶解了紫外线吸收剂的油相可稳定地乳化的油包水型乳化基剂。

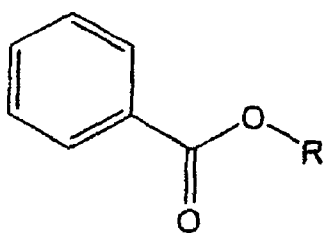
本发明的发明者们对上述课题进行了锐意的研究，结果发现：如果将特定结构的安息香酸烷基酯用作油分来溶解紫外线吸收剂，并在乳化剂中使用特定结构的多羟基硬脂酸的酯键物来配制油包水型乳化组合物，将得到使用感清爽、且长期经时稳定性优良的防晒化妆料，从而完成了本发明。

本发明的目的在于提供含有油包水型组合物的防晒化妆料，它具有不粘、清爽的使用感，还可稳定地配合即使是以往难于配合的高极性紫外线吸收剂。

发明内容

[权利要求1~2的发明]

即，本发明提供皮肤外用制剂，其特征在于含有下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯，



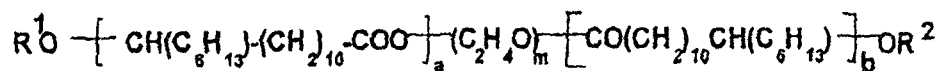
(1)

(式中，R表示碳数为8~10的直链或支链烷基)。

另外，本发明提供上述皮肤外用制剂，其中，上述通式(1)中所示的化合物为安息香酸3,7-二甲基辛酯。

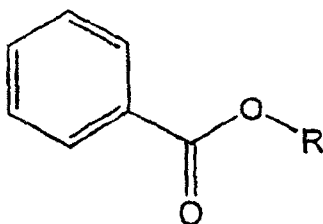
[权利要求3~7的发明]

本发明提供防晒油包水型乳化化妆料，其特征在于含有下述通式(2)所示的多羟基硬脂酸的酯键物、下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯和紫外线吸收剂，



(2)

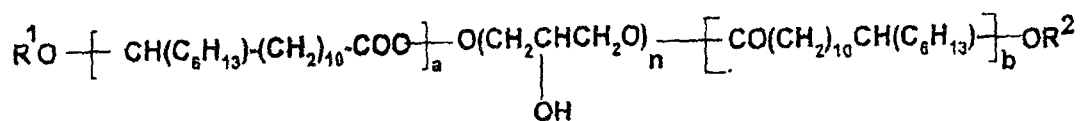
(式中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基, $a+b$ 表示1~30的整数, m 表示10~200的整数)



(1)

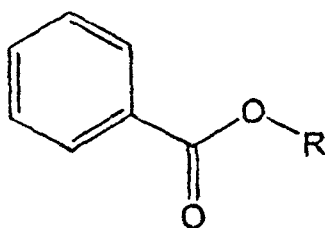
(式中, R 表示碳数为8~15的直链或支链烷基)。

另外, 本发明提供防晒油包水型乳化化妆料, 其特征在于含有下述通式(3)所示的多羟基硬脂酸的酯键物、下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯和紫外线吸收剂,



(3)

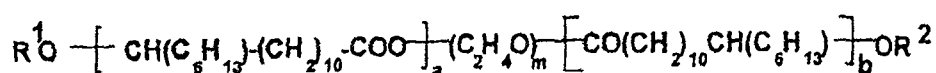
(式中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基, $a+b$ 表示1~30的整数, n 表示1~30的整数)



(1)

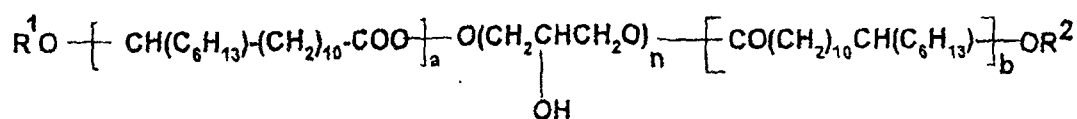
(式中, R表示碳数为8~15的直链或支链烷基)。

进而, 本发明提供防晒油包水型乳化化妆料, 其特征在于含有下述通式(2)及(3)所示的多羟基硬脂酸的酯键物、下述通式(1)所示的安息香酸烷基酯和紫外线吸收剂,



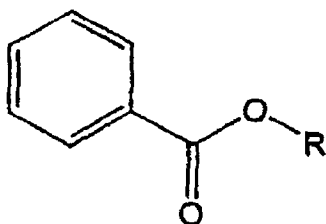
(2)

(式中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基, $a+b$ 表示1~30的整数, m 表示10~200的整数)



(3)

(式中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基, $a+b$ 表示1~30的整数, n 表示1~30的整数)



(1)

(式中，R表示碳数为8~15的直链或支链烷基)。

另外，本发明提供了上述防晒油包水型乳化化妆料，其中在前述通式(1)所示的化合物中，R为碳数为8~10的直链或支链烷基。

进而，本发明提供了上述防晒油包水型乳化化妆料，它进一步含有紫外线散射剂。

附图简单说明

图1为合成例1的 ^{13}NMR 图谱。

图2为合成例2的 ^{13}NMR 图谱。

图3为合成例3的 ^{13}NMR 图谱。

实施发明的最佳方式

下面对于本发明进行详细说明。

[权利要求1~2的发明]

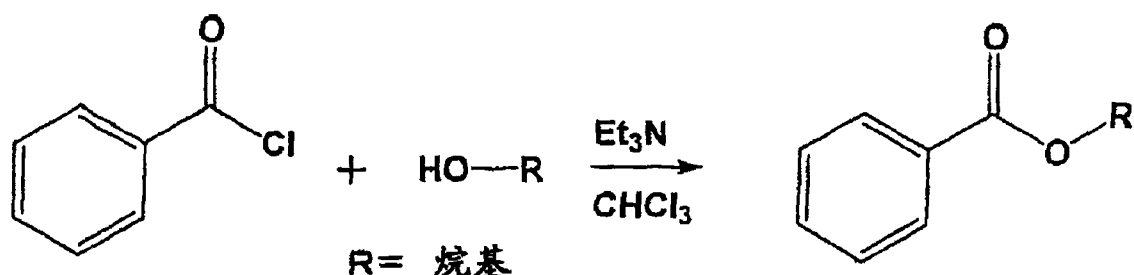
通式(1)中，R表示碳数为8~10的直链或支链烷基，优选碳数为8~10的支链烷基，更优选碳数为10的支链烷基。

R为碳数为7或7以下的烷基时，有挥发性，会产生臭味，这是个问题。R为碳数为11或11以上的烷基时，会损害清爽的使用感，因此为非优选。

作为满足通式(1)的安息香酸烷基酯，具体的例子有：安息香酸辛酯、安息香酸2-乙基己酯、安息香酸3, 5, 5-三甲基己酯、安息香酸3, 7-二甲基辛酯等。其中，考虑到使用感、紫外线吸收剂和药剂的溶解性、无臭味，特别优选使用安息香酸3, 7-二甲基辛酯，可得到肌肤清爽感优良的、易于配合紫外线吸收剂和药剂的皮肤外用制剂。

具有目的碳数的烷基的醇和苯甲酰氯，以氯仿为溶剂、在三乙胺的存在下，根据下述反应式可以90%或更多的收率制造通式(1)的安

息香酸烷基酯。



对于皮肤外用制剂中的安息香酸烷基酯的配合量没有特别的限制。相对于皮肤外用制剂的总量而言，通常为0.001~50%（质量百分率），优选0.1~30.0%（质量百分率）。不足0.001%将无法发挥配合产生的效果，超过50.0%则有时会在使用后感到发粘。

通过将上述必须成分配合至已有的皮肤外用制剂基剂中，可配制本发明的皮肤外用制剂。除上述必须构成成分之外，还可以应需要通过将通常用于皮肤外用制剂的其他成分，如粉末成分、液体油脂、固体油脂、蜡、烃、高级脂肪酸、高级醇、酯、硅酮、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、保湿剂、水溶性高分子、增粘剂、皮膜剂、紫外线吸收剂、多价螯合剂、低级醇、多元醇、糖、氨基酸、有机胺、高分子乳剂、pH调节剂、皮肤营养剂、维生素、抗氧剂、抗氧助剂、香料、水等适当配合，根据目的剂型使用常规方法来制造本发明的皮肤外用制剂。以下列举具体的可配合的成分，通过将下述成分的任意一种或者更多种与上述必须配合成分配合可以制得本发明的皮肤外用制剂。

有如下紫外线吸收剂的例子。

A: 三嗪类紫外线吸收剂

例如二间苯二酚三嗪（ビスレゾルシニルトリアジン）。

进而，具体的有二{[4-（2-乙基己氧基）-2-羟基]苯基}-6-（4-甲氧基苯基）1, 3, 5-三嗪、2, 4, 6-三{4-（2-乙基己氧基羰基）苯胺基}1, 3, 5-三嗪等。

B: 安息香酸类紫外线吸收剂

例如, 对氨基安息香酸 (下面简称为PABA)、PABA单甘油酯、N, N-二丙氧基PABA乙酯、N, N-二乙氧基PABA乙酯、N, N-二甲基PABA乙酯、N, N-二甲基PABA丁酯、N, N-二甲基PABA乙酯。

C: 邻氨基苯甲酸类紫外线吸收剂

例如邻氨基苯甲酸高苣基-N-乙酯等。

D: 水杨酸类紫外线吸收剂

例如, 水杨酸戊酯、水杨酸苣基酯、水杨酸高苣基酯、水杨酸辛酯、水杨酸苯酯、水杨酸苄酯、水杨酸p-异丙醇苯酯等。

E: 桂皮酸类紫外线吸收剂

例如肉桂酸辛酯、乙基-4-异丙基肉桂酸酯、甲基-2, 5-二异丙基肉桂酸酯、乙基-2, 4-二异丙基肉桂酸酯、甲基-2, 4-二异丙基肉桂酸甲、丙基-p-甲氧基肉桂酸酯、异丙基-p-甲氧基肉桂酸酯、异戊基-p-甲氧基肉桂酸酯、辛基-p-甲氧基肉桂酸酯(2-乙基己基-p-甲氧基肉桂酸酯)、2-乙氧基乙基-p-甲氧基肉桂酸酯、环己基-p-甲氧基肉桂酸酯、乙基- α -苣基- β -苯基肉桂酸酯、2-乙基己基- α -苣基- β -苯基肉桂酸酯、甘油基单-2-乙基己酯基-二对甲氧基肉桂酸酯等。

F: 其他的紫外线吸收剂

例如3-(4'-甲基苯亚甲基)-d, 1-樟脑、3-苯亚甲基-d, 1-樟脑、2-苯基-5-甲基苯并噁唑、2, 2'-羟基-5-甲基苯基苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基苯并三唑、二苄叉吡嗪、二茴香酰基甲烷、4-甲氧基-4'-叔丁基二苯甲酰基甲烷、5-(3, 3-二甲烷-2-降冰片叉基(ノルボルニリデン))3-戊烷-2-酮等。

粉末成分的例子有, 例如, 无机粉末(如滑石、高岭土、云母、绢云母、白云母、金云母、合成云母、红云母、黑云母、蛭石、碳酸镁、碳酸钙、硅酸铝、硅酸钡、硅酸钙、硅酸镁、硅酸锶、钨酸金属盐、镁、二氧化硅、沸石、硫酸钡、焙烧硫酸钙(熟石膏)、磷酸钙、氟磷灰石、羟基磷灰石、陶瓷粉、金属皂(如肉豆蔻酸锌、棕榈酸钙、硬脂酸铝)、氮化硼等); 有机粉末(如聚酰胺树脂粉末(尼龙粉末)、聚乙烯粉末、聚甲基丙烯酸甲酯粉末、聚苯乙烯粉末、苯乙烯与丙烯酸的共聚物树脂粉末、苯并胍胺树脂粉末、聚四氟化乙烯粉末、纤维素粉末等); 无机白色颜料(如二氧化钛、氧化锌等); 无机红色类

颜料（如氧化铁（铁丹）、钛酸铁等）；无机褐色类颜料（如 γ -氧化铁等）；无机黄色类颜料（如，黄色酸化铁、黄土等）；无机黑色类颜料（如黑色酸化铁、低次酸化钛（低次酸化チタン）等）；无机紫色类颜料（如锰紫、钴紫等）；无机绿色类颜料（如氧化铬、氢氧化铬、钛酸钴等）；无机蓝色类颜料（如群青、紺青等）；珠光颜料（如氧化钛被覆云母、氧化钛被覆氯氧化铋、氧化钛被覆滑石、着色氧化钛被覆云母、氯氧化铋、鱼鳞箔等）；金属粉末颜料（如铝粉、铜粉等）；锆、钡或铝淀等有机颜料（如红色201号、红色202号、红色204号、红色205号、红色220号、红色226号、红色228号、红色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、及蓝色404号等有机颜料；红色3号、红色104号、红色106号、红色227号、红色230号、红色401号、红色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、绿色3号及蓝色1号等）；天然色素（如叶绿素、 β -胡萝卜素等）。

液体油脂的例子有，如鳄梨油、山茶油、海龟油、澳洲坚果油、玉米油、貂油、橄榄油、菜籽油、卵黄油、芝麻油、パシック油、小麦胚芽油、山茶花油、蓖麻油、亚麻籽油、红花油、棉籽油、苏子油、大豆油、花生油、茶子油、榧油、米糠油、桐油、日本桐油、霍霍巴油（ホホバ油）、胚芽油、三甘油等。

固体油脂的例子有，如可可脂、椰子油、硬化椰子油、棕榈油、棕榈仁油、木蜡仁油、硬化油、木蜡、硬化蓖麻油等。

蜡的例子有，如蜂蜡、小烛树蜡、棉蜡、巴西棕榈蜡、杨梅蜡、中国蜡、鲸蜡、褐煤蜡、糠蜡、羊毛脂、木棉蜡、醋酸羊毛脂、液态羊毛脂、甘蔗蜡、羊毛脂脂肪酸异丙酯、月桂酸己酯、还原羊毛脂、西蒙得木蜡、硬质羊毛脂、虫胶蜡、POE羊毛脂醇醚、POE羊毛脂醇醋酸酯、POE胆固醇醚、羊毛脂脂肪酸聚乙二醇、POE加氢羊毛脂醇醚等。

烃油的例子有，如流动石蜡、地蜡、角鲨烷、姥鲨烷、石蜡、纯地蜡、角鲨烯、凡士林、微晶蜡等。

高级脂肪酸的例子有，如月桂酸、肉豆蔻酯、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸、油酸、十一碳烯酸、妥尔油脂肪酸、异硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、二十碳五烯酸（EPA）、二十二碳六烯酸（DHA）。

高级醇的例子有，如直链醇（如月桂醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山萘醇、肉豆蔻醇、油醇、鲸蜡醇硬脂醇混合物等）；支链醇（如单十八烷基甘油醚（鲨肝醇）、2-癸基十四碳炔醇（2-デジルテトラデシノール）、羊毛脂醇、胆固醇、植物甾醇、己基十二烷醇、异硬脂醇、辛基十二烷醇等）等。

酯油的例子有，如肉豆蔻酸异丙酯、辛酸十六酯、肉豆蔻酸辛基十二酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸丁酯、月桂酸己酯、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、油酸癸酯、二甲基辛酸己基癸酯、乳酸十六酯、乳酸肉豆蔻酯、醋酸羊毛脂、硬脂酸异十六酯、异硬脂酸异十六酯、12-羟基硬脂酸胆甾醇酯、二-2-乙基己酸乙二醇酯、一缩二季戊四醇脂肪酸酯、单异硬脂酸N-烷基二醇酯、二癸酸新戊二醇酯、苹果酸二异硬脂醇酯、二-2-庚基十一烷酸甘油酯、三-2-乙基己酸三羟甲基丙烷酯、三异硬脂酸三羟甲基丙烷酯、四-2-乙基己酸季戊四醇酯、三-2-乙基己酸甘油酯、三辛酸甘油酯、三异棕榈酸甘油酯、三异硬脂酸三羟甲基丙烷酯、十六烷基2-乙基己酸酯、2-乙基己基棕榈酸酯、三肉豆蔻酸甘油酯、三-2-庚基十一烷酸甘油酯、蓖麻油脂肪酸甲酯、油酸油醇酯、乙酰甘油、棕榈酸2-庚基十一酯、己二酸二异丁酯、N-月桂酰基-L-谷氨酸-2-辛基十二酯、己二酸二-2-庚基十一酯、月桂酸乙酯、癸二酸二-2-乙基己酯、肉豆蔻酸2-己基癸酯、棕榈酸2-己基癸酯、己二酸2-己基癸酯、癸二酸二异丙酯、琥珀酸2-乙基己酯、柠檬酸三乙酯等。

硅油的例子有，如链状聚硅氧烷（如二甲基聚硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、二苯基聚硅氧烷）；环状聚硅氧烷（如八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷等）、形成三维网眼结构的硅树脂、硅橡胶、各种改性聚硅氧烷（氨基改性聚硅氧烷、聚醚改性聚硅氧烷、烷基改性聚硅氧烷、氟改性聚硅氧烷等）等。

阴离子表面活性剂的例子有，如脂肪酸皂（如月桂酸钠、棕榈酸钠等）；高级烷基硫酸酯盐（如月桂基硫酸钠、月桂基硫酸钾等）；烷基醚硫酸酯盐（如POE-月桂基硫酸三乙醇胺、POE-月桂基硫酸钠等）；N-酰基肌氨酸（如月桂酰基肌氨酸钠等）；高级脂肪酸酰胺磺酸盐（如N-肉豆蔻酰基-N-甲基牛磺酸钠、椰子油脂肪酸甲基牛磺酸钠、月桂基甲基牛磺酸钠等）；磷酸酯盐（POE-油醚磷酸钠、POE-硬脂醚磷酸等）；磺基琥珀酸盐（如二-2-乙基己基磺基琥珀酸钠、单月桂酰

基单乙醇酰胺聚氧乙烯磺化琥珀酸钠、月桂基聚丙二醇磺化琥珀酸钠等)；烷基苯磺酸盐(如直链十二烷基苯磺酸钠、直链十二烷基苯磺酸三乙醇胺、直链十二烷基苯磺酸等)；高级脂肪酸酯硫酸酯盐(如硬化椰子油脂肪酸甘油硫酸钠等)；N-酰基谷氨酸盐(如N-月桂酰基谷氨酸单钠、N-硬脂酰基谷氨酸二钠、N-肉豆蔻酰基-L-谷氨酸单钠等)；硫酸化油(如精油等)；POE-烷基醚羧酸；POE-烷基芳醚羧酸盐； α -烯烃磺酸盐；高级脂肪酸酯磺酸盐；二元醇硫酸酯盐；高级脂肪酸烷基醇酰胺硫酸酯盐；月桂酰基单乙醇酰胺琥珀酸钠；N-棕榈酰基天冬氨酸双三乙醇胺；酪蛋白钠等。

阳离子表面活性剂的例子有，如烷基三甲基铵盐(如氯化硬脂基三甲基铵盐、氯化月桂基三甲基铵盐等)；烷基吡啶鎓盐(如氯化十六烷基吡啶鎓)；氯化二硬脂基二甲基铵二烷基二甲基铵盐；氯化聚(N, N'-二甲基-3, 5-亚甲基吡啶鎓)；烷基季铵盐；烷基二甲基苄基铵盐；烷基异喹啉鎓盐；二烷基吗啉鎓盐；POE-烷基胺；烷基胺盐；聚胺脂肪酸衍生物；戊醇脂肪酸衍生物；烷基二甲基苄基氯化铵；苯索氯铵等。

两性表面活性剂的例子有，如咪唑啉类两性表面活性剂(如2-十一烷基-N, N, N-(羧乙基羧甲基)-2-咪唑啉钠、2-椰油基-2-咪唑啉鎓氢氧化物-1-羧基乙氧2钠盐等)；甜菜碱类表面活性剂(如2-十七基-N-羧甲基-N-羧乙基咪唑啉甜菜碱、月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、烷基甜菜碱、酰胺甜菜碱、磺基甜菜碱等)等。

亲油性非离子表面活性剂的例子有，如山梨醇酐脂肪酸酯类(如山梨醇酐单油酸酯、山梨醇酐单异硬脂酸酯、山梨醇酐单月桂酸酯、山梨醇酐单棕榈酸酯、山梨醇酐单硬脂酸酯、山梨醇酐倍半油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、五-2-乙基己酸二甘油山梨醇酐、四-2-乙基己酸二甘油山梨醇酐等)；甘油聚甘油脂肪酸类(如单棉籽油脂肪酸甘油、单芥子酸甘油、倍半油酸甘油、单硬脂酸甘油、 α , α' -油酸焦谷氨酸甘油、单硬脂酸甘油苹果酸等)；丙二醇脂肪酸酯类(如单硬脂酸丙二醇等)；硬化蓖麻油衍生物；甘油烷基醚等。

亲水性非离子表面活性剂的例子有，如POE-山梨醇酐脂肪酸酯类(如POE-山梨醇酐单油酸酯、POE-山梨醇酐单硬脂酸酯、POE-山梨醇酐单油酸酯、POE-山梨醇酐四油酸酯；POE-山梨糖醇脂肪酸酯类(如

POE-山梨糖醇单月桂酸酯、POE-山梨糖醇单油酸酯、POE-山梨糖醇五油酸酯、POE-山梨糖醇单硬脂酸酯等)；POE-甘油脂肪酸酯类(如POE-甘油单硬脂酸酯、POE-甘油单异硬脂酸酯、POE-甘油三异硬脂酸酯等POE-单油酸酯等)；POE-脂肪酸酯类(如POE-二硬脂酸酯、POE-单二油酸酯、二硬脂酸乙二醇酯等)；POE-烷基醚类(如POE-月桂醚、POE-油醚、POE-硬脂醚、POE-山萘醚、POE-2-辛基十二醚、POE-胆甾醇醚等)；普路罗尼克(プルロニック)型类(如普路罗尼克)；POE·POP-烷基醚类(如POE·POP-十六烷基醚、POE·POP-2-癸基十四烷基醚、POE·POP-单丁基醚、POE·POP-加氢羊毛脂、POE·POP-甘油醚等)；四POE·四POP-乙二胺缩合物类(如特强尼(テトロニック)等)；POE-蓖麻油硬化蓖麻油衍生物(如POE-蓖麻油、POE-硬化蓖麻油、POE-硬化蓖麻油单异硬脂酸酯、POE-硬化蓖麻油三异硬脂酸酯、POE-硬化蓖麻油单焦谷氨酸单异硬脂酸二酯、POE-硬化蓖麻油马来酸等)；POE-蜜蜡·羊毛脂衍生物(如POE-山梨糖醇蜜蜡等)；烷醇酰胺(如椰子油脂肪酸二乙醇酰胺、月桂酸单乙醇酰胺、脂肪酸异丙醇酰胺等)；POE-丙二醇脂肪酸酯；POE-烷基胺；POE-脂肪酸酰胺；蔗糖脂肪酸酯；烷基乙氧基二甲胺氧化物；三油基磷酸等。

保湿剂的例子有，如聚乙二醇、丙二醇、甘油、1, 3-丁二醇、木糖醇、山梨糖醇、麦芽糖醇、硫酸软骨素、透明质酸、硫酸粘液素、卡洛宁酸(カロニン酸)、端胶原(アテロコラーゲン)、胆甾基-12-羟基硬脂酸酯、乳酸钠、胆汁酸盐、dl-吡咯烷酮羧酸盐、短链可溶性胶原、二甘油(EO)PO加成物、刺梨(イザヨイバラ)提取物、蓍草(セイヨウノコギリソウ)提取物、草木犀(メリロート)提取物等。

天然水溶性高分子的例子有，如植物类高分子(如阿拉伯胶、黄蓍胶、半乳糖、瓜尔豆胶、角豆树胶(キャロブゴム)、梧桐胶、角叉胶、果胶、琼脂、クインスシード(椴栲)、アルゲコロイド(褐藻提取物)、淀粉(大米、玉米、马铃薯、小麦)、甘草酸)；微生物类高分子(如黄原胶、右旋糖酐、琥珀酰多糖、ブルラン等)；动物类高分子(如胶原、酪蛋白、白蛋白、明胶等)等。

半合成的水溶性高分子的例子有，如淀粉类高分子(如羧甲基淀粉、甲基羟丙基淀粉等)；纤维素类高分子(甲基纤维素、乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、纤维素硫酸钠、羟丙基纤维

素、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、结晶纤维素、纤维素末等)；海藻酸类高分子(如海藻酸钠、海藻酸丙二醇酯等)等。

合成的水溶性高分子的例子有，如乙烯基类高分子(如聚乙烯醇、聚乙烯基甲醚、聚乙烯基吡咯烷酮、羧乙烯基聚合物等)；聚氧乙烯类高分子(如聚乙二醇20,000、40,000、60,000的聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物等)；丙烯酸类高分子(如聚丙烯酸钠、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酰胺等)；聚乙烯亚胺；阳离子聚合物等。

增粘剂的例子有，如阿拉伯胶、角叉胶、梧桐胶、黄耆胶、角豆树胶、椴树、酪蛋白、糊精、明胶、果胶酸钠、花生酸(アラギン酸)钠、甲基纤维素、乙基纤维素、CMC、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、PVA、PVM、PVP、聚丙烯酸钠、羧基乙烯基聚合物、刺槐豆胶、瓜尔豆胶、罗望子胶、二烷基二甲铵硫酸纤维素、黄原胶、硅酸铝镁、皂土、锂蒙脱石、硅酸AlMg(ビ-ガム(Begum))、ラボナイト、二氧化硅等。

多价螯合剂的例子有，如1-羟基乙烷-1, 1-二膦酸、1-羟基乙烷-1, 1-膦磷酸四钠盐、依地酸二钠、依地酸三钠、依地酸四钠、柠檬酸钠、多磷酸钠、偏磷酸钠、葡萄糖酸、磷酸、柠檬酸、抗坏血酸、琥珀酸、依地酸、乙二胺羧乙基三醋酸三钠等。

低级醇的例子有，如乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇等。

多元醇的例子有，如2元醇(如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1, 2丁二醇、1, 3-丁二醇、1,4-丁二醇、2, 3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-丁烯-1, 4-二醇、己二醇、辛二醇等)；3元醇(如甘油、三羧甲基丙烷等)；4元醇(如1, 2, 6-己烷三醇等季戊四醇等)；5元醇(如，木糖醇等)；6元醇(如山梨糖醇、甘露醇等)；多元醇聚合物(如二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、聚丙二醇、四乙二醇、二甘油、聚乙二醇、三甘油、四甘油、聚甘油等)；2元醇烷基醚类(如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单己醚、乙二醇单2-甲基己醚、乙二醇单异戊醚、乙二醇苄醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚等)；2元醇烷基醚类(如二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁醚、二乙二醇甲基甲醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单

丁醚、丙二醇异丙醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、二丙二醇丁醚等)；2元醇醚酯(如乙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单乙醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯、乙二醇单苯醚醋酸酯、乙二醇二己二酸酯、乙二醇二琥珀酸酯、二乙二醇单乙醚醋酸酯、二乙二醇单丁醚醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇单丙醚醋酸酯、丙二醇单苯醚醋酸酯等)；甘油单烷基醚(如鲛肝醇、鲨油醇、鲨肝醇等)；糖醇(如山梨糖醇、麦芽糖醇、麦芽三糖、甘露醇、蔗糖、赤藓醇、葡萄糖、果糖、淀粉分解糖、麦芽糖、木糖、淀粉分解还原醇等)；グリソリッド；四氢糠醇、POE-四氢糠醇；POP-丁醚；POP·POE-丁醚；三聚氧化丙烯甘油醚；POP-甘油醚；POP-甘油醚磷酸；POP·POE-戊烷赤藻糖醇醚、聚甘油等。

单糖的例子有，如三碳糖(如D-甘油醛、二羟基丙酮等)；四碳糖(如D-赤藓糖、D-赤藓酮糖、D-苏糖、赤藓醇等)；五碳糖(如L-阿拉伯糖、D-木糖、L-来苏糖、D-阿拉伯糖、D-核糖、D-核酮糖、D-木酮糖、L-木酮糖等)；六碳糖(如D-葡萄糖、D-塔罗糖、D-阿洛酮糖、D-半乳糖、D-果糖、L-半乳糖、L-甘露糖、D-塔格糖等)；七碳糖(如庚醛糖、庚糖等)；八碳糖(如辛糖等)；脱氧糖(如2-脱氧-D-核糖、6-脱氧-L-半乳糖、6-脱氧-L-甘露糖等)；氨基糖(如D-葡糖胺、D-半乳糖胺、唾液酸、氨基糖醛酸、胞壁酸等)；糖醛酸(如D-葡糖醛酸、D-甘露糖醛酸、L-古洛糖醛酸、D-半乳糖醛酸、L-艾杜糖醛酸等)等。

低聚糖的例子有，如蔗糖、伞形糖、乳糖、车前糖、异木质素糖、 α ， α -海藻糖、蜜三糖、木质素糖、ウンビリン、水苏糖毛蕊花糖类等。

多糖的例子有，如纤维素、榲桲、硫酸软骨素、淀粉、半乳糖、硫酸皮肤素、糖原、阿拉伯胶、硫酸肝素、透明质酸、黄耆胶、硫酸角质素、软骨素、黄原胶、硫酸粘液素、瓜尔豆胶、右旋糖酐、硫酸角质素(ケラト硫酸)、刺槐豆胶、琥珀酰葡聚糖、卡洛宁酸等。

氨基酸的例子有，如中性氨基酸(如苏氨酸、半胱氨酸等)；碱性氨基酸(如羟基赖氨酸等)等。还有，氨基酸衍生物的例子有，如酰基肌氨酸钠(月桂酰基肌氨酸钠)、酰基谷氨酸盐、酰基 β -丙氨酸钠、谷胱甘肽、吡咯烷酮羧酸等。

有机胺的例子有，如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、吗琳、三异丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1, 3-丙烷二醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

高分子乳剂的例子有，如丙烯酸树脂乳剂、聚丙烯酸乙酯乳剂、丙烯酸树脂液、聚丙烯酸烷基酯乳剂、聚醋酸乙烯酯树脂乳剂、天然橡胶乳剂等。

pH调节剂的例子有，如乳酸-乳酸钠、柠檬酸-柠檬酸钠、琥珀酸-琥珀酸钠等缓冲液等。

维生素的例子有，如维生素A、B1、B2、B6、C、E及其衍生物、泛酸及其衍生物、生物素等。

抗氧剂的例子有，如生育酚类、二丁基羟基甲苯、丁基羟基茴香醚、没食子酸酯类等。

抗氧助剂的例子有，如磷酸、柠檬酸、抗坏血酸、马来酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、脑磷脂、六偏磷酸盐、肌醇六磷酸、乙二胺四乙酸等。

其他可配合成分的例子有，如防腐剂（对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丁酯）；消炎剂（如甘草酸衍生物、甘草次酸衍生物、水杨酸衍生物、桉醇、氧化锌、尿囊素等）；美白剂（如胎盘提取物、虎耳草提取物、熊果苷等）；各种提取物（如黄柏、黄连、紫根、芍药、千振、パーチ、生地、枇杷、人参、芦荟、锦葵、鳶尾草、葡萄、薏苡仁、丝瓜、百合、藏红花、川芎、生姜、小连翘、芒柄花根、大蒜、辣椒、陈皮、当归、海藻等）；活化剂（如蜂王浆、感光素、胆甾醇衍生物等）；血行促进剂（如烟酸苄酯、烟酸 β -丁氧基乙酯、辣椒素、姜油酮、斑蝥酐、鱼石脂、单宁酸、 α -龙脑、烟酸生育酚、烟酸肌醇酯、环扁桃酯、肉桂苯噁嗪、苯甲唑啉、乙酰胆碱、戊脉安、千金藤素、 γ -谷维素等）；抗皮脂溢药（如硫磺、灭疥等）；抗炎药（如止血环酸、硫代牛磺酸等）等。

本发明的皮肤外用制剂可稳定地配合紫外线吸收剂和药剂等。因此，优选配合在以往油分中无高溶解性的、难于稳定地配合的难溶性紫外线吸收剂或难溶性药剂。

作为优选的可配合至本发明的皮肤外用制剂中的紫外线吸收剂，可列举出难溶于以往油分中的三嗪类紫外线吸收剂。如优选配合双间苯二酚基三嗪等紫外线吸收剂。更具体地说，优选配合2, 4-双[[4-(2-

乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1,3,5-三嗪、和被称作奥克西鲁托莱亚唑(オクチルトレアゾン)的2,4,6-三{4-(2-乙基己氧基羧基)苯胺基}1,3,5-三嗪。

本发明的皮肤外用制剂的剂型为任意剂型,可以是溶液系、可溶化系、乳化系、粉末分散系、水-油二相系、水-油-粉末三相系等任何剂型。另外,本发明的皮肤外用制剂的制品形态也为任意形态,可用于化妆水、乳液、膏、膜(パック)等脸部化妆料,或粉底化妆品、口红、眼影等上妆(メーキャップ)化妆料或身体化妆料、芳香化妆料、洗涤料、软膏等。

配合紫外线吸收剂或药剂时,考虑到使用性等,优选乳液、膏状的乳化组合物。

[权利要求3~7的发明]

通式(2)的化合物为聚乙二醇与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯键物,在本发明中用作乳化剂。

通式(2)中优选的具体例子为m是10~100,更优选20~60;a+b是3~20,更优选5~15。

通式(3)的化合物为聚甘油与羟基硬脂酸酯化聚合而成的多羟基硬脂酸的酯键物,在本发明中用作乳化剂。

通式(3)中优选的具体例子为n是1~30,更优选3~10;a+b是3~20,更优选5~15。作为具体的化合物,可优选使用十甘油五异硬脂酸酯、四甘油五硬脂酸酯。

通式(2)及(3)的化合物中, R^1 、 R^2 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~6的低级烷基。

碳原子数为1~6的低级烷基包括直链、支链,具体的例子有,如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基等。

通式(2)的化合物,具体的有Aracel P135(ICI Surfactants公司制)等,可通过商业手段购入。

另外,通式(3)的化合物,具体的有 R^1 、 R^2 分别为氢原子的二多羟基硬脂酸聚甘油-2(ジポリヒドロキシヒステアリン酸ポリグリセリル-2),作为Dehymuls PGPH(Cognis Deutschland GmbH制)可通过商业手段购入。

本发明将满足上述通式(2)的化合物的一种或更多用作乳化剂。

本发明的防晒油包水型乳化化妆料中，通式(2)的化合物发挥极其优良的乳化能力，可提供乳化稳定性优良的防晒化妆料。由于防晒化妆料有时被放置在夏天过于严酷的条件下，因此本发明能够发挥特别优良的乳化稳定性是极其有用的。

满足通式(2)的化合物的配合量为，油包水型乳化组合物中优选0.1~5.0%（质量百分率），更优选0.5~2.0%。不足0.1%时，无法长期稳定地乳化溶解有紫外线吸收剂的油相部分，而超过5.0%进行配合时，有相对于皮肤的扩展性变差的倾向。由于具有优良的乳化能力，0.5~2.0%（质量百分率）的配合量可提供乳化稳定性优良、进而毫无相对于肌肤扩展性问题的防晒化妆料。

另外，满足上述通式(3)的化合物的一种或更多被用作乳化剂。本发明的防晒油包水型乳化化妆料中，配合通式(3)的化合物，可提供特别是相对于肌肤扩展性优良的防晒化妆料。由于防晒化妆料特别是很好地摊开而涂抹至整个肌肤，因此在本发明中通式(3)的化合物被用作乳化剂，将会产生扩展性好、容易均匀地涂抹于整个肌肤的优良效果，不会产生涂抹残留的效果，可提供整个肌肤防紫外线效果优良的防晒化妆料。

满足通式(3)的化合物的配合量为，油包水型乳化组合物中优选0.1~5.0%（质量百分率），更优选0.5~4.0%。不足0.1%时，无法长期稳定地乳化溶解有紫外线吸收剂的油相部分，而超过5.0%进行配合时，有时会发粘。

进而，在本发明中，可将满足上述通式(2)的化合物的一种或更多与满足上述通式(3)的化合物的一种或更多联合使用，考虑到其优良的乳化稳定性与扩展性，这样做是特别优选的。

联合使用满足通式(2)及通式(3)的化合物并配合时，二者配合量合计为在油包水型乳化组合物中优选0.1~5.0%（质量百分率）。不足0.1%时，无法长期稳定地乳化溶解有紫外线吸收剂的油相部分，而超过5.0%进行配合时，有时会发粘、扩展性变差。

可根据防晒化妆料处方适宜地决定通式(2)及通式(3)的乳化剂的配合组成，按质量比计优选在通式(2)的化合物：通式(3)的化合物=1：1~1：2的范围。各自的配合量优选在通式(2)的化合物的配合量为0.5~1.5%（质量百分率）、通式(3)的化合物的配合量为

0.5~2.0% (质量百分率) 的范围。

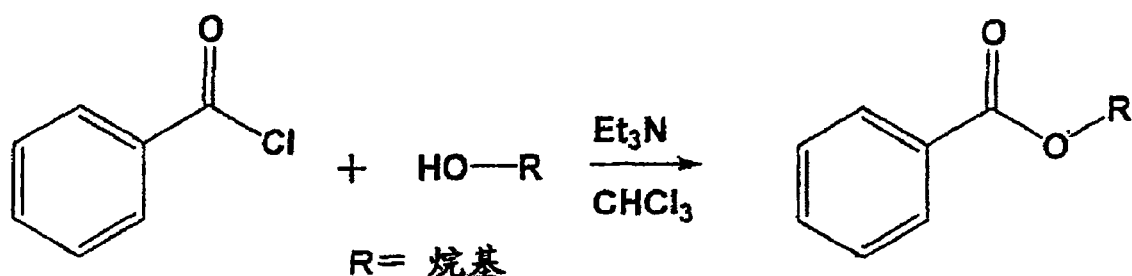
在不损害本发明效果的范围内, 可配合上述以外的乳化剂, 但实际上并没有配合的必要。

下面, 针对用作溶解紫外线吸收剂的油分的特定结构的安息香酸烷基酯进行叙述。

本发明使用的安息香酸烷基酯用上述通式(1)来表示。通式(1)中, R表示碳原子数为8~15的直链或支链烷基。碳数为6或6以下的烷基有挥发性且会产生不快的气味, 而使用碳数为16或16以上的烷基则会损害清爽的使用感。优选碳数为8~10的直链或支链烷基, 进一步优选R的碳数为10的3, 7-二甲基辛烷基。

作为通式(1)的优选的安息香酸烷基酯, 具体的例子有安息香酸辛酯、安息香酸2-乙基己酯、安息香酸3, 5, 5-三甲基己酯、安息香酸3, 7-二甲基辛酯等。其中考虑到使用感、紫外线吸收剂的溶解性、无臭, 安息香酸3, 7-二甲基辛酯为特别优选。

以氯仿为溶剂, 在三乙胺的存在下, 具有目的碳数的烷基的醇与苯甲酰氯按照下述反应式可制造通式(1)的安息香酸烷基酯, 收率为90%或90%以上。



另外, 可以使用市售的碳数为12~15的安息香酸烷基酯。如作为碳数为12~15的烷基混合物的クロダモ-ルAB (Crida Inc.制) 等。

对于安息香酸烷基酯的配合量没有特别限制, 通常油包水型乳化组合物中为0.1~50.0% (质量百分率), 优选0.5~30.0% (质量百分率)。不足0.1%时, 无法长期稳定地乳化溶解有紫外线吸收剂的油相部分, 而超过50.0%进行配合时, 有时会感到发粘。

本发明使用的紫外线吸收剂有如下化合物。

A: 三嗪类紫外线吸收剂

例如二间苯二酚三嗪。

进而，具体的有二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1, 3, 5-三嗪、2, 4, 6-三{4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基}1, 3, 5-三嗪等。

B: 安息香酸类紫外线吸收剂

例如，对氨基安息香酸（下面简称为PABA）、PABA单甘油酯、N, N-二丙氧基PABA乙酯、N, N-二乙氧基PABA乙酯、N, N-二甲基PABA乙酯、N, N-二甲基PABA丁酯、N, N-二甲基PABA乙酯。

C: 邻氨基苯甲酸类紫外线吸收剂

例如邻氨基苯甲酸高苣基-N-乙酰酯等。

D: 水杨酸类紫外线吸收剂

例如，水杨酸戊酯、水杨酸苣基酯、水杨酸高苣基酯、水杨酸辛酯、水杨酸苯酯、水杨酸苄酯、水杨酸p-异丙醇苯酯等。

E: 桂皮酸类紫外线吸收剂

例如肉桂酸辛酯、乙基-4-异丙基肉桂酸酯、甲基-2, 5-二异丙基肉桂酸酯、乙基-2, 4-二异丙基肉桂酸酯、甲基-2, 4-二异丙基肉桂酸甲、丙基-p-甲氧基肉桂酸酯、异丙基-p-甲氧基肉桂酸酯、异戊基-p-甲氧基肉桂酸酯、辛基-p-甲氧基肉桂酸酯（2-乙基己基-p-甲氧基肉桂酸酯）、2-乙氧基乙基-p-甲氧基肉桂酸酯、环己基-p-甲氧基肉桂酸酯、乙基- α -氰基- β -苯基肉桂酸酯、2-乙基己基- α -氰基- β -苯基肉桂酸酯、甘油基单-2-乙基己酰基-二对甲氧基肉桂酸酯等。

F: 其他的紫外线吸收剂

例如3-(4'-甲基苯亚甲基)-d, 1-樟脑、3-苯亚甲基-d, 1-樟脑、2-苯基-5-甲基苯并噁唑、2, 2'-羟基-5-甲基苯基苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基苯并三唑、二苄叉吡嗪、二茴香酰基甲烷、4-甲氧基-4'-叔丁基二苯甲酰基甲烷、5-(3, 3-二甲烷-2-降冰片叉基(ノルボルニリデン))3-戊烷-2-酮等。

特别是优选配合二间苯二酚三嗪等高级性三嗪类紫外线吸收剂。进一步具体地说，优选配合二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1, 3, 5-三嗪、或被称为奥克西鲁托莱亚唑的2, 4, 6-

三{4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基}1, 3, 5-三嗪。

对于紫外线吸收剂的配合量没有特别的限制，但是通常优选相对于油包水型乳化组合物总量而言为0.01~30.0%（紫外线吸收剂）。也可以根据目的紫外线吸收效果（SPF值）来决定适宜的配合量。

本发明的防晒化妆料可以溶解即使是难于稳定配合的、难溶性的高极性紫外线吸收剂，因此可以以希望的配合量稳定地配合希望的紫外线吸收剂。因此，可提供乳化稳定性优良、提高了紫外线吸收效果—SPF值高的防晒化妆料。这里，由于可稳定地溶解难溶性药剂，因此根据目的也可配合难溶性的药剂。

本发明进一步优选配合紫外线散射剂（防紫外线粉末）。

作为紫外线散射剂可使用，如氧化钛、微粒子氧化钛、氧化锌、微粒子氧化锌、氧化铁、微粒子氧化铁、氧化铈等粉末。通常，粉末可使用针状、纺锤状、球状、粒状的粉末。另外，优选粒子径为0.1 μm或0.1 μm以下的微粒子粉末。

优选将这些粉末进行了疏水化处理的紫外线散射剂。如，利用甲基氯化聚硅氧烷（メチルハイドロジェンポリシロキサン）或硅烷偶联剂进行了硅酮处理的粉末、进行了金属皂处理的粉末、利用全氟烷基磷酸二乙醇胺盐或全氟烷基硅烷进行了氟处理的粉末、进行了糊精脂肪酸酯处理的粉末。

对于紫外线散射剂的配合量没有特别的限定。通常可在相对于防晒化妆料总量0.5~50%（质量百分率）、优选1~30%（质量百分率）的范围适宜地决定。配合量过多时，考虑到使用感和稳定性，有时为非优选。

本发明的防晒化妆料除上述必须成分之外，可以根据需要适当配合通常防晒化妆料所使用的其他成分，如粉末成分、液体油脂、固体油脂、蜡、烃、高级脂肪酸、高级醇、酯、硅酮、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂、保湿剂、水溶性高分子、增粘剂、皮膜剂、多价螯合剂、低级醇、多元醇、糖、氨基酸、有机胺、高分子乳剂、pH调节剂、皮肤营养剂、维生素、抗氧剂、抗氧助剂、香料、水等，可根据目的剂型按照常规方法进行制造。具体的可配合成分与上述皮肤外用制剂的可配合成分相同。将上述必须配合成分与上述成分的任意的一种或更多种配合可配制本发明

的防晒化妆料。

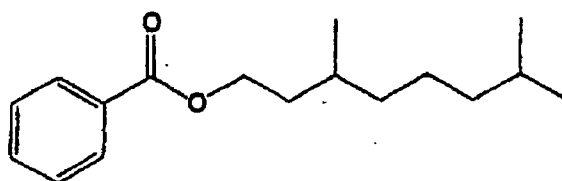
本发明的防晒化妆料的剂型为油包水性乳化组合物，优选乳液、膏状的防晒化妆料。

实施例

下面结合实施例对本发明进行进一步地具体地说明。本发明并不限于这些实施例。首先，对于本发明使用的安息香酸烷基酯的合成例进行说明。

“合成例1：安息香酸3，7-二甲基辛酯（安息香酸异癸酯）”

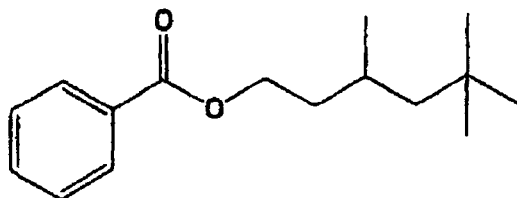
在经氩气置换的2升三颈瓶中装入氯仿（300ml），加入苯甲酰氯（100ml、0.86mol）在室温下进行搅拌。然后，滴加3，7-二甲基辛醇（246mL、1.3mol），0℃冰浴下滴加三乙胺（120mL、0.86mol），一边慢慢升温至室温一边搅拌6小时。加入100mL的水，未反应的苯甲酰氯急冷之后，用0.1N盐酸200mL洗涤，用硫酸钠干燥后减压蒸馏除去溶剂。将得到的橙色油状生成物在0.5mmHg减压下蒸馏，得到无色无臭的化合物，收率为82%。通过¹³CNMR确认结构，得到下述结构式的安息香酸3，7-二甲基辛酯。“图1”表示的是¹³CNMR图谱。得到的油分的IOB值为0.23。



“合成例2：安息香酸3，5，5-三甲基己酯（安息香酸异壬酯）”

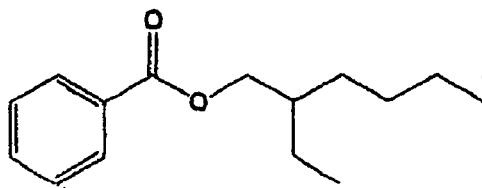
在经氩气置换的2升三颈瓶中装入氯仿（300ml），加入苯甲酰氯（100ml、0.86mol）在室温下进行搅拌。然后，滴加3，5，5-三甲基-1-己醇（225mL、1.3mol），0℃冰浴下滴加三乙胺（120mL、0.86mol），一边慢慢升温至室温一边搅拌6小时。加入100mL的水，未反应的苯甲酰氯急冷之后，用0.1N盐酸200mL洗涤，用硫酸钠干燥后减压蒸馏除去溶剂。将得到的橙色油状生成物在0.5mmHg减压下蒸馏，得到无色的化合物，收率为85%。通过¹³CNMR确认结构，得到下述结构式的安息

香酸3, 5, 5-三甲基己酯。“图2”表示的是 ^{13}C NMR图谱。得到的油分的IOB值为0.26。



“合成例3：安息香酸2-乙基己酯”

在经氩气置换的2升三颈瓶中装入氯仿（300ml），加入苯甲酰氯（100ml、0.86mol）在室温下进行搅拌。然后，滴加2-乙基-1-己醇（202mL、1.3mol），0℃冰浴下滴加三乙胺（120mL、0.86mol），一边慢慢升温至室温一边搅拌6小时。加入100mL的水，未反应的苯甲酰氯急冷之后，用0.1N盐酸200mL洗涤，用硫酸钠干燥后减压蒸馏除去溶剂。将得到的橙色油状生成物在0.5mmHg减压下蒸馏，得到无色的化合物，收率为83%。通过 ^{13}C NMR确认结构，得到下述结构式的安息香酸2-乙基己酯。“图3”表示的是 ^{13}C NMR图谱。得到的油分的IOB值为0.26。



“权利要求1~2的防晒化妆料的实施例”

然后，将上述合成例1~3得到的安息香酸烷基酯配合至皮肤外用制剂中，进行了评价。实施例中的配合量无特别强调时均为%（质量百分率）。

首先对试验方法、评价方法进行说明。

“评价（1）：肌肤的清爽感”

在10名专门调查对象中实施了使用中皮肤清爽感的使用试验。评

价基准如下。

- ...8名或以上专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。
- ...6名或以上但不足8名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。
- △...3名或以上但不足6名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。
- ×...不足3名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。

“评价(2)：无肌肤发粘”

在10名专门调查对象中实施了使用中和使用后无肌肤发粘的使用试验。评价基准如下。

- ...8名或以上专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。
- ...6名或以上但不足8名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。
- △...3名或以上但不足6名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。
- ×...不足3名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。

“评价(3)：紫外线吸收剂的溶解度”

实施了难溶性紫外线吸收剂在低温(0℃)下的溶解度试验。

“实施例1-1~1-8、比较例1-1~1-3”

利用常规方法制造了由“表1-1”、“表1-2”、“表1-3”所记载的配合成分组成的皮肤外用制剂(O/W型乳液)，进行了上述评价试验。其结果如各表所示。另外，“表1-4”显示了关于上述评价(3)的评价试验结果。

表1-1

配合成分	实施例			
	1-1	1-2	1-3	1-4
安息香酸3,7-二甲基辛酯	0.001	0.1	1.0	5.0
六偏磷酸钠	0.01	0.01	0.01	0.01
依地酸三钠	0.03	0.03	0.03	0.03
1,3-丁二醇	5	5	5	5
氢氧化钾	0.1	0.1	0.1	0.1
羧基乙烯基聚合物	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剂	0.15	0.15	0.15	0.15
净化水	余量	余量	余量	余量
评价(1): 肌肤的清爽感	○	◎	◎	◎
评价(2): 无肌肤发粘	○	◎	◎	◎

表1-2

配合成分	实施例		
	1-5	1-6	1-7
安息香酸2-乙基己酯	5	—	—
安息香酸3,5,5-三甲基己酯	—	5	—
安息香酸3,7-二甲基辛酯	—	—	5
六偏磷酸钠	0.01	0.01	0.01
依地酸三钠	0.03	0.03	0.03
1,3-丁二醇	5	5	5
氢氧化钾	0.1	0.1	0.1
羧基乙烯基聚合物	0.1	0.1	0.1
防腐剂	0.15	0.15	0.15
净化水	余量	余量	余量
评价(1): 肌肤的清爽感	◎	◎	◎
评价(2): 无肌肤发粘	◎	◎	◎

表1-3

配合成分	实施例	比较例		
	1-8	1-1	1-2	1-3
安息香酸3,7-二甲基辛酯	5	—	—	—
十甲基环五硅氧烷	—	5	—	—
油酸异鲸蜡酯	—	—	5	—
流动石蜡	—	—	—	5
六偏磷酸钠	0.01	0.01	0.01	0.01
依地酸三钠	0.03	0.03	0.03	0.03
1,3-丁二醇	5	5	5	5
氢氧化钾	0.1	0.1	0.1	0.1
羧基乙烯基聚合物	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剂	0.15	0.15	0.15	0.15
净化水	余量	余量	余量	余量
评价(1): 肌肤的清爽感	◎	◎	◎	○
评价(2): 无肌肤发粘	◎	◎	◎	◎

考察了难溶性紫外线吸收剂对合成例1~3中得到的安息香酸烷基酯的溶解性。难溶性紫外线吸收剂使用的是三嗪类紫外线吸收剂2,4-二[[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基]-6-(4-甲氧基苯基)1,3,5-三嗪。

溶解度表示的是在0℃下的饱和溶液中的浓度(质量百分率)。

另外,碳数12~15的安息香酸烷基酯使用的是市售(クロダモ-ル AB; Crida Inc.制)。该油分为具有碳数为12~15的烷基的安息香酸烷基酯的混合物。

与碳数为12~15的安息香酸烷基酯或其他油分相比,发现本发明皮肤外用制剂中使用的安息香酸烷基酯显著地提高难溶性药剂的溶解度。

进而,安息香酸3,7-二甲基辛酯为毫无臭味的优良油分。

表1-4

油分	溶解度
安息香酸2-乙基己酯 (碳数为8)	12%
安息香酸3,5,5-三甲基己酯 (碳数为9)	13%
安息香酸3,7-二甲基辛酯 (碳数为10)	12%
安息香酸烷基酯 (碳数为12-15)	8%
琥珀酸二2-乙基己酯	4%
四(2乙基己酸·对甲氧基桂皮酸) 季戊四醇	4%
十甲基环五硅氧烷	0%
流动石蜡	0%

由上述结果可以看出：在所有的评价项目中，本发明的皮肤外用制剂均具有优良的效果。即，作为配合至皮肤外用制剂中的油分，本发明使用的特定的安息香酸烷基酯与常规的硅油一样，具有优良的清爽感，不发粘。进而，由于对于难溶性紫外线吸收剂的溶解度高，因此对于配合难溶性紫外线吸收剂或药剂的皮肤外用制剂，可提供可稳定地配合希望配合量的皮肤外用制剂。特别是碳数为10的安息香酸烷基酯作为无臭且极其优良的皮肤外用制剂的油分发挥功效。

下面列举本发明的皮肤外用制剂的其他实施例。

实施例1-9 防晒乳液

A. 油相

挥发性环状硅酮 (十甲基环五硅氧烷)	27.0%
硅酮疏水化处理二氧化钛	10.0
硅酮疏水化处理氧化锌	10.0
硅酮疏水化处理滑石	4.0
安息香酸3,7-二甲基辛酯(合成例1)	10.0
辛基甲氧基肉桂酸酯	5.0
4-甲氧基-4'-叔丁基二苯甲酰甲烷	2.0

2, 4-二{[4- (2-乙基己氧基) -2-羟基]苯基}	
-6- (4-甲氧基苯基) 1, 3, 5-三嗪	3.0
有机改性蒙脱石	0.5
防腐剂	适量
香料	适量
B. 水相	
纯化水	余量
二丙二醇	7.0

(制造方法及评价)

使油相部分与水相部分分别混合溶解。油相部分充分进行二氧化钛的分散，加入水相部分，用均化器进行乳化。得到的防晒乳液具有优良的清爽感。另外，难溶性紫外线吸收剂2, 4-二{[4- (2-乙基己氧基) -2-羟基]苯基}-6- (4-甲氧基苯基) 1, 3, 5-三嗪的溶解稳定性也优良。

实施例1-10 防晒膏

A. 油相

硬脂酸	10.0%
硬脂醇	4.0
硬脂酸丁酯	8.0
硬脂酸单甘油酯	2.0
维生素E醋酸酯	0.5
维生素A棕榈酸酯	0.1
安息香酸3, 7-二甲基辛酯(合成例1)	10.0
2, 4-二{[4- (2-乙基己氧基) -2-羟基]苯基}	
-6- (4-甲氧基苯基) 1, 3, 5-三嗪	3.0
澳洲坚果油	1.0
茶籽油	3.0
香料	0.4
防腐剂	适量
B. 水相	
甘油	4.0
1, 2-戊二醇	3.0
透明质酸钠	1.0

氢氧化钾	2.0
抗坏血酸磷酸镁	0.1
L-精氨酸盐酸盐	0.01
依地酸三钠	0.05
纯化水	余量

(制造方法及评价)

将A的油相部分与B的水相部分分别加热到70℃使之完全溶解。将A相加入B相，用均化器进行乳化。用热交换机冷却乳化物，得到膏状物。该膏状物光滑、无粘感、且具有持续的保湿效果。另外，难溶性紫外线吸收剂2，4-二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1，3，5-三嗪的溶解稳定性也优良。

实施例1-11 防晒膏

A. 油相

鲸蜡醇	4.0%
凡士林	7.0
肉豆蔻酸异丙酯	8.0
角鲨烷	10.0
安息香酸3，7-二甲基辛酯(合成例1)	10.0
2，4-二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1，3，5-三嗪	3.0
硬脂酸单甘油酯	2.2
POE(20)山梨醇酐单硬脂酸酯	2.8
安息香酸3，7-二甲基辛酯(合成例1)	20.0
维生素E烟酸酯	2.0
香料	0.3
抗氧化剂	适量
防腐剂	适量

B. 水相

甘油	10.0
透明质酸钠	0.02
二丙二醇	4.0
吡咯烷酮羧酸钠	1.0

依地酸二钠	0.01
纯化水	余量

(制造方法及评价)

将A的油相部分与B的水相部分分别加热到70℃使之完全溶解。将A相加入B相，用乳化机进行乳化。用热交换机冷却乳化物，得到膏状物。该膏状物光滑感优良、无粘感、且具有持续的保湿效果。另外，难溶性紫外线吸收剂的2，4-二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1，3，5-三嗪的溶解稳定性也优良。

实施例1-12 粉底

A. 油相

鲸蜡醇	3.5%
脱臭羊毛脂	4.0
霍霍巴油	5.0
凡士林	2.0
角鲨烷	6.0
硬脂酸单甘油酯	2.5
POE (60) 硬化蓖麻油	1.5
POE (20) 十六烷醚	1.0
安息香酸3，7-二甲基辛酯 (合成例1)	2.0
吡哆醇三棕榈酸酯	0.1
防腐剂	适量
香料	0.3

B. 水相

丙二醇	10.0
调合粉末	12.0
乙二胺羟乙基三醋酸三钠	1.0
纯化水	余量

(制造方法及评价)

将A的油相部分与B的水相部分分别加热到70℃使之完全溶解。将A相加入B相，用乳化机进行乳化。用热交换机冷却乳化物，得到乳化粉底。该乳化粉底光滑感优良、无粘感、且具有持续的保湿效果。另外，难溶性紫外线吸收剂2，4-二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-

甲氧基苯基) 1, 3, 5-三嗪的溶解稳定性也优良。

实施例1-13 W/O防晒剂(膏状物)

成分	原料名	配合量 (质量%)
水	离子交换水	余量
保湿剂	1, 3-丁二醇	5.0
螯合剂	EDTA-3Na 2H ₂ O	适量
活性剂	缩合羟基硬脂酸PEG-1500酯	0.5
	缩合羟基硬脂酸二甘油酯	1.5
油分	安息香酸异癸酯	1.0
	二新戊酸三丙二醇酯	4.5
	二正辛酸丙二醇酯	1.5
	2-乙基己酸十六酯	3.0
	四2-乙基己酸季戊四醇酯	5.0
	十甲基环五硅氧烷	10.0
	三甲基甲硅烷氧基硅酸-十甲基环五硅氧烷溶液(50%)	4.5
	安息香酸3, 7-二甲基辛酯	7.0
UV吸收剂	辛基甲氧基肉桂酸酯	7.5
	ユビナ-ル T150(注册商标)	
	BASF公司制	1.0
	二间苯二酚三嗪{チノソ-ブ S(注册商标)チバスベシヤリテイ公司制}	3.0
UV散射剂	疏水化处理二氧化硅被覆氧化锌	15.0

(制造方法及评价)

根据常规方法混合乳化各成分, 得到W/O防晒剂(膏状物)。得到的防晒剂(膏状物)具有优良的清爽感。另外, 紫外线吸收剂的溶解稳定性也优良。

实施例1-14 W/O防晒剂(乳液)

水	离子交换水	余量
保湿剂	达纳炸药用甘油	5.0
增粘剂	琥珀酰多糖	0.35

	羧甲基纤维素钠盐	0.15
活性剂	POE (100) 硬化蓖麻油	1.5
分散剂	缩合聚硬脂酸PEG-1500酯	0.5
	十甲基环五硅氧烷	5.0
油分	2-乙基己酸十六酯	2.0
	三2-乙基己酸甘油酯	3.0
	异硬脂酸	1.0
	安息香酸3, 7-二甲基辛酯	5.0
UV吸收剂	辛基甲氧基肉桂酸酯	5.0
	ユビナ-ル T150 (注册商标) BASF公司制	2.0
	二间苯二酚三嗪〔チノソ-ブ S (注册商标) チパスベシヤリテイ公司制	3.0
UV防御剂	疏水化处理二氧化硅被覆氧化锌	15.0
醇	乙醇	5.0
防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯	适量

(制造方法及评价)

根据常规方法混合乳化各成分, 得到W/O防晒剂(乳液)。得到的W/O防晒剂(乳液)具有优良的清爽感。另外, 紫外线吸收剂的溶解稳定性也优良。

[权利要求3~7的皮肤外用制剂的实施例]

然后考察了难溶性紫外线吸收剂对合成例1~3中得到的安息香酸烷基酯的溶解性。难溶性紫外线吸收剂使用的是三嗪类紫外线吸收剂2, 4-二{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)1, 3, 5-三嗪。

溶解度表示的是在0℃下的饱和溶液中的浓度(质量百分率)。

另外, 碳数12~15的安息香酸烷基酯使用的是市售(クロダモ-ル AB; Crida Inc.制)。该油分为具有碳数为12~15的烷基的安息香酸烷基酯的混合物。

表2-1

油分	溶解度
安息香酸2-乙基己酯 (碳数为8)	12%
安息香酸3,5,5-三甲基己酯 (碳数为9)	13%
安息香酸3,7-二甲基辛酯 (碳数为10)	12%
安息香酸烷基酯 (碳数为12-15)	8%
琥珀酸二2-乙基己酯	4%
四(2乙基己酸·对甲氧基桂皮酸) 季戊四醇	4%
十甲基环五硅氧烷	0%
流动石蜡	0%

由“表2-1”的结果可以看出，特别是碳数为8~10的安息香酸烷基酯显著地提高难溶性药剂的溶解度。进而，碳数为10的安息香酸3,7-二甲基辛酯为毫无臭味的优良油分。

因此，本发明中，优选使用特别是碳数为8~10的安息香酸烷基酯作为油分，期待着得到可稳定地将希望配合量的难溶性紫外线吸收剂配合于油相中的油包水型乳化组合物。

“实施例2-1~2-8、比较例2-1~2-8”

下面制造“表2-2”和“表2-3”所示的实施例和比较例的油包水型乳化组合物的防晒化妆料，进行下面的评价。配合量没有特别说明的情况下为%（质量百分率）。

“实施例2-1~2-8、比较例2-1~2-8的制造方法”

混合搅拌（1）~（11），成为均匀的油相。然后，在该油相中添加（12）、（13），用均化器进行均匀地搅拌，成为油相部分。最后，在用均化器搅拌了的油相部分中徐徐添加溶解有（15）的（14），室温下（20℃）乳化，得到防晒化妆料的（膏状）。

“肌肤的清爽感”

在10名专门调查对象中实施了使用中皮肤清爽感的使用试验。评价基准如下。

- ...8名或以上专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。
- ...6名或以上但不足8名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。

△...3名或以上但不足6名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。

×...不足3名专门调查对象认为使用中肌肤有清爽感。

“无肌肤发粘”

在10名专门调查对象中实施了使用中和使用后无肌肤发粘的使用试验。评价基准如下。

○...8名或以上专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。

○...6名或以上但不足8名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。

△...3名或以上但不足6名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。

×...不足3名专门调查对象认为使用中和使用后无肌肤发粘。

“稳定性”

在50℃、25℃、-5℃的各个恒温槽中放入样品，通过显微镜或目测观察3个月后的状态。

○...通过显微镜及目测未见异常。

○...目测未见异常，但显微镜下观察到少量分离或结晶析出。

△...通过目测或显微镜观察发现少量分离或结晶析出。

×...目测能明显观察到分离或结晶析出。

“紫外线防止效果试验”

使用特开平7-167781号公报记载的高精度体外SPF测定系统(可高精度测定SPF值与PFA值的系统)进行了试验。

具体地，光源使用了太阳紫外线模拟器(Solar Ultraviolet Simulator Model 600; Solar Light Co.)。在涂布体的透明胶带TM(3M Co.)上以 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂抹量均匀地涂抹试验品，照射紫外线。演算处理其透过紫外线图谱，算出SPF值与PFA值。

由“表2-2”及“表2-3”的结果可以清楚地看出，本发明的实施例为具有高防晒效果、其使用性具有清爽感、不粘、且具有优良稳定性的防晒油包水型乳化化妆料。

另外，在实施例2-1~2-8中，作为安息香酸3, 4-二甲基辛酯的替代物，分别配合合成例2及合成例3的安息香酸3, 5, 5-三甲基己酯和安息香酸2-乙基己酯，得到的防晒化妆料也为具有高防晒效果、其使用性具有清爽感、不粘、且具有优良稳定性的防晒油包水型乳化化妆料。

进而，在实施例2-1~2-8中，作为二聚氧硬脂酸聚乙二醇的替代物，分别配合通式(3)的五异硬脂酸十甲酯和五硬脂酸四甘油酯，得到的

防晒化妆料也为具有高防晒效果、其使用性具有清爽感、不粘、且具有优良稳定性的防晒油包水型乳化化妆料。

表2-2

成分名	实施例							
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
(1) 十甲基环五硅氧烷	—	—	—	15.0	—	—	—	—
(2) 二甲基聚硅氧烷6mPa·s	—	—	—	—	—	—	—	—
(3) 琥珀酸二-2-乙基己酯	—	—	—	—	—	19.5	—	—
(4) 安息香酸3,7-二甲基辛酯	20.0	20.0	20.0	5.0	30.0	0.5	20.0	20.0
(5) 二多羟基硬脂酸聚乙二醇 ^{*1}	2.0	—	1.0	2.0	2.0	2.0	7.0	0.5
(6) 十甘油五异硬脂酸酯 ^{*2}	—	2.0	1.0	—	—	—	—	—
(7) 聚醚改性硅酮 ^{*3}	—	—	—	—	—	—	—	—
(8) 有机改性蒙脱石	—	—	—	—	—	—	—	—
(9) 二间苯二酚三嗪 ^{*4}	3.0	3.0	3.0	1.0	5.0	3.0	3.0	0.1
(10) 辛基甲氧基肉桂酸酯	7.0	7.0	7.0	9.0	—	7.0	7.0	9.9
(11) 三甲基甲硅烷氧基硅酸 ^{*5}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(12) 硅酮疏水化处理二氧化钛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(13) 硅酮疏水化处理氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(14) 离子交换水	56.85	56.85	56.85	56.85	51.85	56.85	51.85	58.35
(15) 对羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
清爽感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
不发粘	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
稳定性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○
体外SPF值	51.3	50.6	51.5	46.4	52.1	47.3	49.5	50.2
体外PFA值	8.3	8.1	8.3	5.4	8.6	6.7	7.9	8.0

*1: 通式(2)中, a表示5, b表示5, m表示30的整数, R¹、R²为H。

*2: 通式(3)中, a表示5, b表示5, n表示10的整数, R¹、R²为H。

*3: 商品名: KF6017, 信越化学工业株式会社制

*4: 商品名: チノソ-ブS, チバスペシヤリテイ-ケミカルズ株式会社制

*5: 商品名: KF7312J, 信越化学工业株式会社制

表2-3

成分名	比较例							
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
(1) 十甲基环五硅氧烷	20.0	—	10.0	10.0	10.0	10.0	—	—
(2) 二甲基聚硅氧烷 6mPa·s	—	—	—	5.0	5.0	—	—	—
(3) 琥珀酸二-2-乙基己酯	—	—	—	5.0	5.0	10.0	20.0	20.0
(4) 安息香酸 3,7-二甲基辛酯	—	20.0	10.0	—	—	—	—	—
(5) 二多羟基硬脂酸聚乙二醇 ^{*1}	2.0	—	—	2.0	—	2.0	7.0	1.0
(6) 十甘油五异硬脂酸酯 ^{*2}	—	—	—	—	2.0	—	—	1.0
(7) 聚醚改性硅酮 ^{*3}	—	1.0	1.0	—	—	—	—	—
(8) 有机改性蒙脱石	—	1.0	1.0	—	—	—	—	—
(9) 二间苯二酚三嗪 ^{*4}	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	3.0	0.1
(10) 辛基甲氧基肉桂酸酯	7.0	7.0	7.0	7.0	10.0	10.0	7.0	9.9
(11) 三甲基甲硅烷氧基硅酸 ^{*5}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(12) 硅酮疏水化处理二氧化钛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0
(13) 硅酮疏水化处理氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0
(14) 离子交换水	56.85	56.85	56.85	56.85	56.85	46.85	51.85	57.0
(15) 双羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
清爽感	○	○	○	○	◎	△	○	○
不发粘	○	△	○	○	◎	△	○	◎
稳定性	×	×	×	△	○	◎	×	△
体外SPF值	38.3	50.6	41.5	45.4	32.1	47.3	49.5	50.2
体外PFA值	6.3	8.1	6.3	5.4	6.7	6.7	7.9	8.0

*1: 通式(2)中, a表示5, b表示5, m表示30的整数, R¹、R²为H。

*2: 通式(3)中, a表示5, b表示5, n表示10的整数, R¹、R²为H。

*3: 商品名: KF6017, 信越化学工业株式会社制

*4: 商品名: チノソ-ブS, チバスベシヤリテイ-ケミカルズ株式会社制

*5: 商品名: KF7312J, 信越化学工业株式会社制

下面列举本发明的其他实施例

实施例2-9. 油包水型防晒化妆料(乳液型)

%

(油相部分)

(1) 对甲氧基桂皮酸辛酯

5.0

(2) 羟甲氧苯酮

3.0

(3) 4-叔丁基-4'-甲氧基苯甲酰基甲烷

1.0

(4) 硅酮疏水化处理二氧化钛	6.0
(5) 硅酮疏水化处理氧化锌	6.0
(6) 角鲨烷	10.0
(7) 安息香酸辛酯	23.0
(8) 八甲基环四硅氧烷	5.0
(9) 二异硬脂酸甘油	2.0
(10) 二多羟基硬脂酸聚乙二醇	1.0
(通式(2)中a为15, b为15, m为120, R ¹ 、R ² 为甲基)	
(11) 二间苯二酚三嗪	3.0
(商品名: チノソープS, チバスペシヤリテイーケミカルズ株式会社制)	
(水相部分)	
(12) 对羟基苯甲酸甲酯	0.1
(13) 苯氧基乙醇	0.1
(14) 离子交换水	29.8
(15) 1, 3-丁二醇	5.0
(制造方法)	

70℃下分别加热油相部分与水相成分的各成分, 使其溶解, 油相部分充分进行二氧化钛分散, 一边进行均化处理一边添加水相部分。用热交换机冷却该乳化组合物, 得到粘度为8000mPa·s的乳液类型的油包水型防晒化妆料。得到的防晒化妆料清爽、不发粘、SPF值为50.1, PFA值为8.8, 另外, 即使在-5℃、25℃、50℃的各恒温槽下(放置3个月)也未见稳定性异常。

实施例2-10. 油包水型防晒化妆料(乳液型) %

(油相部分)	
(1) 脂肪酸糊精疏水化处理二氧化钛	7.0
(2) 硅酮疏水化处理氧化锌	10.0
(3) 十甲基环五硅氧烷	10.0
(4) 安息香酸2-乙基己酯	25.0
(5) 流动石蜡	10.0
(6) 二异硬脂酸甘油	3.0
(7) 五硬脂酸三甘油酯	4.0

(8) 对羟基苯甲酸丁酯	0.2
(9) 香料	0.1
(10) 乙基-4-异丙基肉桂酸酯	5.0
(11) 二间苯二酚三嗪	1.5
(商品名: チノソ-ブS, チバスペシヤリテイ-ケミカルズ株式会社制)	
(水相部分)	
(12) 离子交换水	21.7
(13) 1, 3-丁二醇	2.5
(制造方法)	

70℃下分别加热油相部分与水相成分的各成分, 使其溶解。油相部分充分进行二氧化钛分散, 一边进行均化处理一边添加水相部分。用热交换机冷却该乳化组合物, 得到粘度为55000mPa·s的乳液类型的油包水型防晒化妆料。

得到的防晒化妆料清爽、不发粘、SPF值为49.2, PFA值为8.3, 另外, 即使在-5℃、25℃、50℃的各恒温槽下(放置3个月)也未见稳定性异常。

实施例2-11. 油包水型防晒化妆料(乳液型)	%
(油相部分)	
(1) 二甲基聚硅氧烷6mPa·s	12.0
(2) 安息香酸3, 7-二甲基辛酯	25.0
(3) 流动石蜡	1.5
(4) 辛基甲氧基肉桂酸酯	7.0
(5) 对羟基苯甲酸乙酯	0.2
(6) 香料	0.1
(7) 脂肪酸糊精疏水化处理氧化锌	6.0
(8) 二多羟基硬脂酸聚乙二醇	1.5
(通式(2)中a为7, b为7, m为35, R ¹ 、R ² 为氢)	
(水相部分)	
(9) 离子交换水	39.7
(10) 丙二醇	5.0
(11) 谷氨酸钠	1.5

(12) 氯化钠

0.5

(制造方法)

70℃下分别加热油相部分与水相成分的各成分，使其溶解。油相部分充分进行二氧化钛分散，一边进行均化处理一边添加水相部分。用热交换机冷却该乳化组合物，得到粘度为2000mPa·s的乳液类型的油包水型防晒化妆料。得到的防晒化妆料清爽、不发粘、SPF值为42.4，PFA值为6.8，另外，即使在-5℃、25℃、50℃的各恒温槽下（放置3个月）也未见稳定性异常。

工业实用性

本发明使用的特定结构的安息香酸烷基酯具有清爽的使用感，且作为可稳定地配合药剂和紫外线吸收剂的油分适用于皮肤外用制剂。

本发明可提供具有优良的清爽使用感、可容易地配合难溶性紫外线吸收剂和药剂的皮肤外用制剂。

本发明的防晒化妆料，虽然是油包水型乳化组合物，但可稳定地配合高极性的紫外线吸收剂，进而清爽、不发粘、具有极其优良的使用感。

本发明可容易地制造可发挥希望的防紫外线效果、且具有优良的稳定性与使用感的防晒化妆料。

安息香酸异癸酯 (C10)

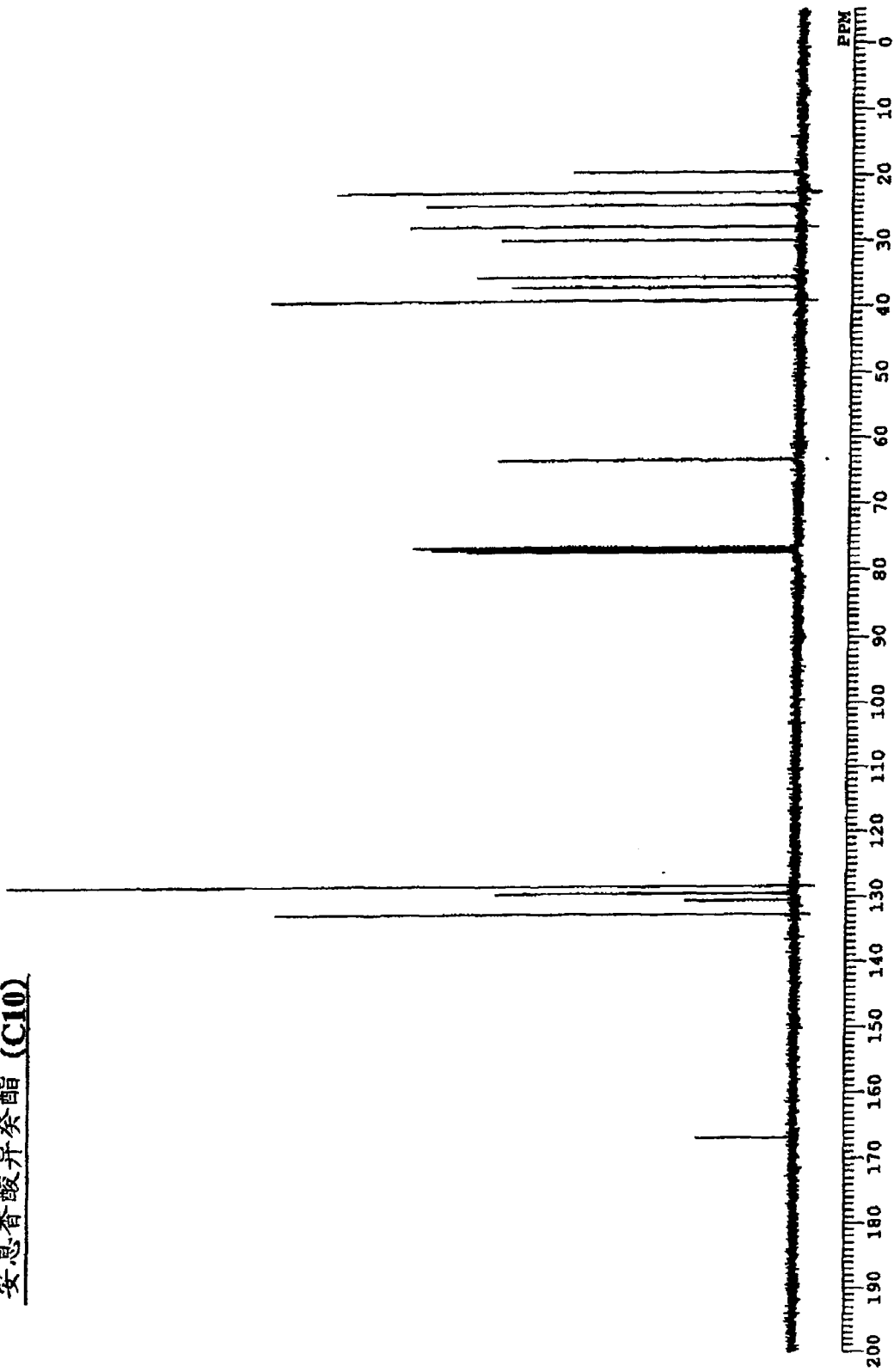


图 1

安息香酸异壬酯 (C9)

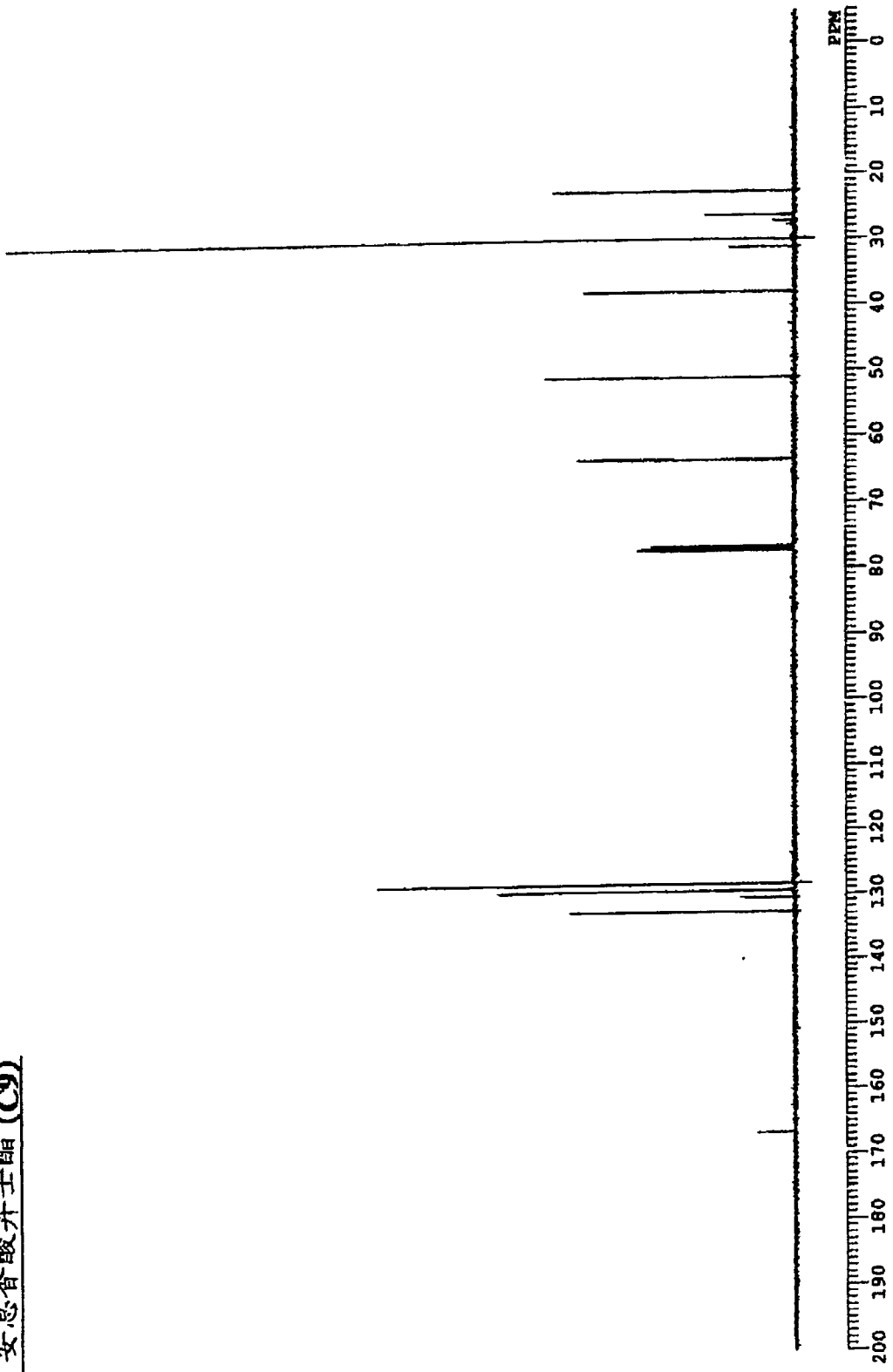


图 2

安息香酸2-乙基己酯 (C8)

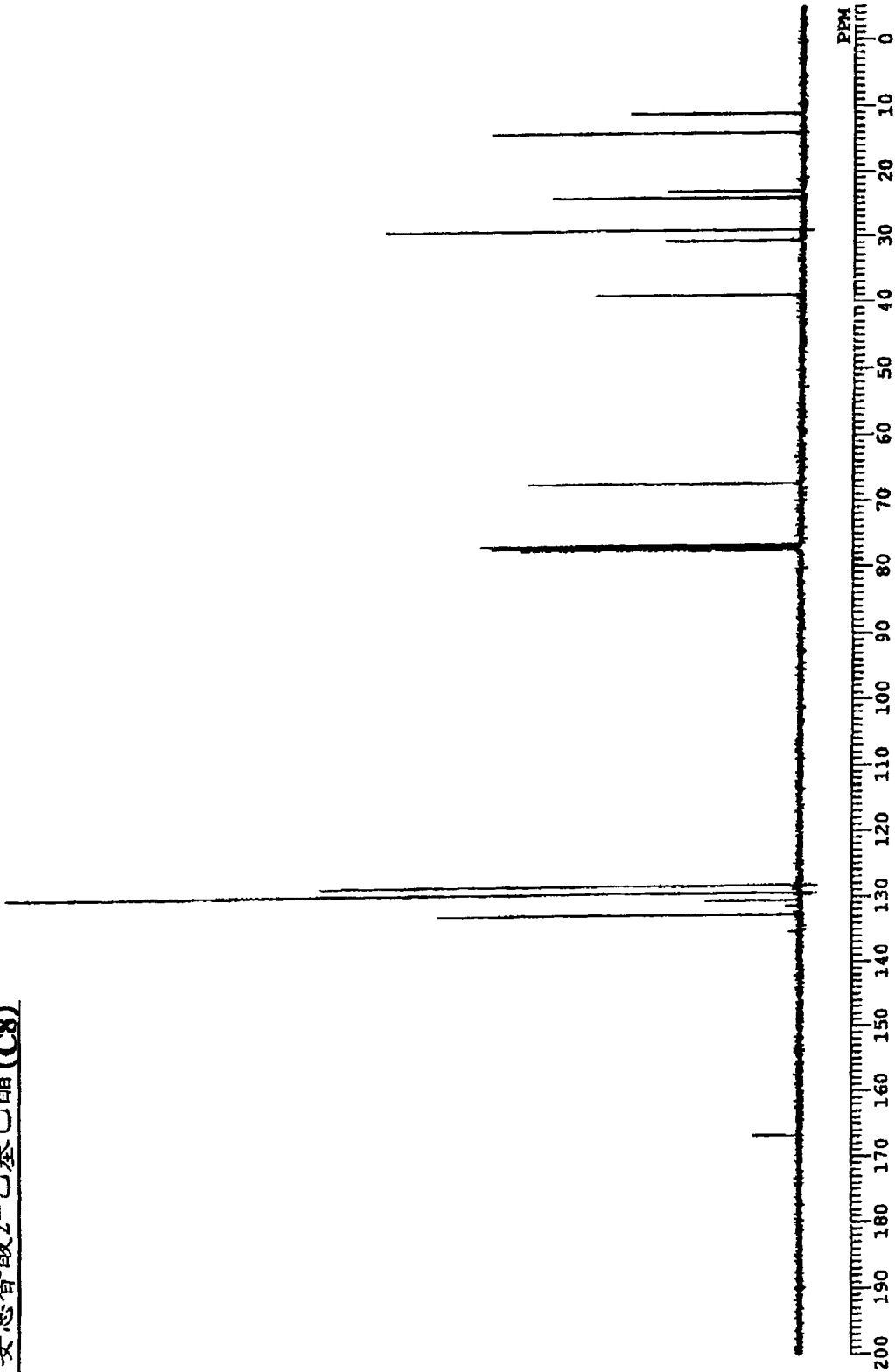


图 3