

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/032241 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/45 (2006.01) *A61K 8/41* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61K 8/49* (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01) *A61K 8/86* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61K 8/40 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031595

(22) 国際出願日: 2019年8月9日(09.08.2019)

(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 2018-151679 2018年8月10日(10.08.2018) 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).

(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).

(72) 発明者: 永 禮 由 布 子 (NAGARE, Yuko); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 氏本 慧 (UJIMOTO, Kei); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 長井 宏一 (NAGAI, Kouichi); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 伊藤 稜哉 (ITO, Ryoya); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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).

(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,

(54) Title: EMULSIFIED COSMETIC

(54) 発明の名称: 乳化化粧料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an emulsified cosmetic having unprecedented innovative characteristics in that the ultraviolet protection effect is not reduced but rather is improved by heat applied under a usage environment. The present invention pertains to an emulsified cosmetic that contains: (A) an ultraviolet protection agent; (B) a predetermined alkylene oxide derivative; and (C) an ester oil.

(57) 要約: 使用環境下で加わる熱によって紫外線防御効果が低下せず逆に効果が向上するという、従来にない革新的な特性を有する乳化化粧料を提供することを目的とする。本発明は、(A) 紫外線防御剤と、(B) 所定のアルキレンオキシド誘導体と、(C) エステル油とを含有してなる乳化化粧料に関する。



WO 2020/032241 A1

明 細 書

発明の名称：乳乳化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、日焼け止め効果を有する乳乳化粧料に関する。さらに詳しくは、加熱により塗布直後よりも紫外線防御効果が向上するという従来にない特性を有する化粧料に関する。

背景技術

[0002] 日焼け止め効果を有する化粧料は、化粧料に配合された紫外線吸収剤や紫外線散乱剤の作用によって、当該化粧料を塗布した皮膚に到達する紫外線量を低下させることにより、皮膚への悪影響を抑制する効果がある。

[0003] 化粧料の紫外線防御効果の指標としては、サンプロテクション・ファクター（Sun Protection Factor：SPF）が最も広く知られており、紫外線防御効果がSPF値（例えば、「SPF30」等）として表示される。我が国においては、UVA領域の紫外線に関してPFA（Protection Factor of UVA）又はUVA PF（UVA Protection factor of product）が用いられ、製品のUVA防御効果の程度が、PFA又はUVA PFの値に基づくPA（Protection grade of UVA）分類（「PA++」等）で表示されている。米国では、UVAとUVBの防御効果のバランスを示す臨界波長（Critical Wavelength：CW）が用いられている。

[0004] 近年、紫外線による皮膚への悪影響を抑制するため、UVAからUVBに渡る広い波長領域で高い紫外線防御効果を発揮する化粧料が求められるようになっており、例えば、SPF50以上（50+）及びPA++++を訴求した日焼け止め製品が上市されるに至っている。

[0005] 日焼け止め製品による紫外線防御効果は、配合されている紫外線防御剤、すなわち紫外線吸収剤や紫外線散乱剤によって発揮されるが、紫外線吸収剤の中には光照射によって紫外線吸収能が低下（光劣化）するものがあり、また、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤は水分と接触した際に皮膚表面から流出し

てしまうこともある。

[0006] 紫外線防御効果の光劣化を抑制するための工夫は多数提案されており（特許文献1）、また、耐水性に関しては、水分に接触しても紫外線防御効果が低下せず、逆に防御効果が向上するという革新的な性能を有する化粧料が開発されている（特許文献2）。

[0007] 一方、光や水分と同様に、熱による紫外線防御効果の低下も無視できない。一般に、皮膚に塗布された化粧料に熱が加わると、化粧料に含まれる紫外線吸収剤やその他の成分が劣化し、紫外線防御効果が低下してしまう。しかしながら、熱に関しては、例えば、化粧料を含む乳化化粧料の乳化安定性に対する熱の影響を検討した例は存在するが（特許文献3）、熱による紫外線防御効果の変化については今日まで検討対象とされることはなく、熱による紫外線防御効果の低下抑制を目的とする化粧料はこれまでに提案されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開2017／057676号公報

特許文献2：国際公開2016／068300号公報

特許文献3：特許第4397286号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、紫外線防御効果を持つ化粧料を開発する研究過程において、使用環境下で加わる熱によって紫外線防御効果が低下せずに逆に向上するという現象を見出したことに基づき、熱によって紫外線防御効果が向上する従来にはない革新的な特性を有する乳化化粧料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

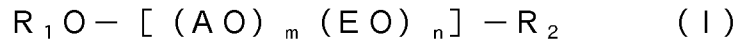
[0010] 本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、紫外線防御剤と所定のアルキレンオキシド誘導体とエステル油とを配合することによ

り、前記目的とする新規な特性を有する乳化化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、

(A) 紫外線防御剤と、

(B) 下記式 (I) で表されるアルキレンオキシド誘導体と、



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基又は水素原子を示し、 AO は炭素原子数 3 ～ 4 のオキシアルキレン基、 EO はオキシエチレン基を示し、 m は 1 以上の AO の平均付加モル数、 n は 1 以上の EO の平均付加モル数であり、 $m + n \leq 40$ とする。)

(C) エステル油と

を含有してなる、乳化化粧料を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明の乳化化粧料は、上記構成とすることにより、実際の使用において熱が付加した際に紫外線防御効果が劣化するどころか、化粧料を肌に塗布した直後よりも紫外線防御効果を顕著に向上させることができる。すなわち、本発明に係る乳化化粧料は、従来の化粧料において効果劣化の原因とされていた熱により紫外線防御効果が却って向上するという、従来の常識とは逆の特性を有する革新的な化粧料である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の化粧料は、(A) 紫外線防御剤、(B) 所定のアルキレンオキシド誘導体、および (C) エステル油を含有することを特徴とする。以下、本発明の乳化化粧料を構成する各成分について詳述する。

[0014] < (A) 紫外線防御剤 (紫外線吸収剤および／又は紫外線散乱剤) >

本発明の乳化化粧料に配合される (A) 紫外線防御剤 (以下、単に「(A) 成分」と称する場合がある) は、紫外線吸収剤および／又は紫外線散乱剤を意味し、化粧料に通常配合されるものを使用することができる。

[0015] 本発明で用いる紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、一般に化粧

料に用いられる紫外線吸収剤を広く挙げることができる。例えば、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイヒ酸誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンカンファー誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、アントラニル誘導体、イミダゾリン誘導体、ベンザルマロナート誘導体、4, 4'-ジアリールブタジエン誘導体等が例示される。以下に具体例および商品名などを列挙するが、これらに限定されるものではない。

[0016] 安息香酸誘導体としては、パラアミノ安息香酸 (PABA) エチル、エチル- β -ヒドロキシプロピルPABA、エチルヘキシル- β -メチルPABA (例えば「エスカロール507」；ISP社)、グリセリルPABA、PEG-25-PABA (例えば「ユビナールP25」；BASF社)、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 (例えば「ユビナールAプラス」) などが例示される。

[0017] サリチル酸誘導体としては、ホモサレート (「ユーソレックス (Eusolex) HMS」；ロナ/EMインダストリーズ社)、エチルヘキシルサリチレート又はサリチル酸オクチル (例えば「ネオ・ヘリオパン (NeoHelioPan) OS」；ハーマン・アンド・レイマー社)、ジプロピレングリコールサリチレート (例えば「ディピサル (Dipsal)」；スケル社)、TEAサリチレート (例えば「ネオ・ヘリオパンTS」；ハーマン・アンド・レイマー社) などが例示される。

[0018] ケイヒ酸誘導体としては、オクチルメトキシシンナメートまたはメトキシケイヒ酸エチルヘキシル (例えば「パルソールMCX」；DSMニュートリションジャパン社)、メトキシケイヒ酸イソプロピル、メトキシケイヒ酸イソアミル (例えば「ネオ・ヘリオパンE1000」；ハーマン・アンド・レイマー社)、シンノキセート、DEAメトキシシンナメート、メチルケイヒ酸ジイソプロピル、グリセリル-エチルヘキサノエート- β -メトキシシンナメート、ジ- (2-エチルヘキシル) -4'-メトキシベンザルマロネート

などが例示される。

- [0019] ジベンゾイルメタン誘導体としては、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン（例えば「パルソール1789」；DSMニュートリションジャパン社）などが例示される。
- [0020] β , β -ジフェニルアクリレート誘導体としては、オクトクリレン（例えば「ユビナールN539T」；BASF社）などが例示される。
- [0021] ベンゾフェノン誘導体としては、ベンゾフェノン-1（例えば「ユビナール400」；BASF社）、ベンゾフェノン-2（例えば「ユビナールD50」；BASF社）、ベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン-3（例えば「ユビナールM40」；BASF社）、ベンゾフェノン-4（例えば「ユビナールMS40」；BASF社）、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6（例えば「ヘリソープ（Helisorb）11」；ノルクアイ社）、ベンゾフェノン-8（例えば「スペクトラソープ（Spectra-Sorb）UV-24」；アメリカン・シアナミド社）、ベンゾフェノン-9（例えば「ユビナールDS-49」；BASF社）、ベンゾフェノン-12などが例示される。
- [0022] ベンジリデンカンファ-誘導体としては、3-ベンジリデンカンファ-（例えば「メギゾリル（Mexoryl）SD」；シメックス社）、4-メチルベンジリデンカンファ-、ベンジリデンカンファ-スルホン酸（例えば「メギゾリルSL」；シメックス社）、メト硫酸カンファ-ベンザルコニウム（例えば「メギゾリルSO」；シメックス社）、テレフタリリデンジカンファ-スルホン酸（例えば「メギゾリルSX」；シメックス社）、ポリアクリルアミドメチルベンジリデンカンファ-（例えば「メギゾリルSW」；シメックス社）などが例示される。
- [0023] フェニルベンゾイミダゾール誘導体としては、フェニルベンゾイミダゾールスルホン酸（例えば「ユーソレックス232」；メルク社）、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（例えば「ネオ・ヘリオパンAP」；ハーマン・アンド・レイマー社）などが例示される。

- [0024] トリアジン誘導体としては、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（例えば「チノソープ（Tinosorb）S」；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社）、エチルヘキシルトリアゾン（例えば「ユビナールT150」；BASF社）、ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン（例えば「ユバソープ（Uvasorb）HEB」；シグマ3 V社）、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）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス[4-（2-エチルヘキシルオキシカルボニル）アニリノ]-1, 3, 5-トリアジンなどが例示される。
- [0025] フェニルベンゾトリアゾール誘導体としては、ドロメトリゾールトリシロキサン（例えば「シラトリゾール（Silatrizole）」；ローディア・シミ社）、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）（例えば「チノソープM」（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社））などが例示される。
- [0026] アントラニル誘導体としては、アントラニル酸メンチル（例えば「ネオ・ヘリオパンMA」；ハーマン・アンド・レイマー社）などが例示される。
- [0027] イミダゾリン誘導体としては、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などが例示される。
- [0028] ベンザルマロナート誘導体としては、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（例えば、ポリシリコーン-15；「パルソールSLX」；DSMニュートリション ジャパン社）などが例示される。
- [0029] 4, 4-ジアリールブタジエン誘導体としては、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などが例示される。
- [0030] 特に好ましい例としては、限定されないが、メトキシケイヒ酸エチルヘキシル、オクトクリレン、ジメチコジエチルベンザルマロネート、ポリシリコーン-15、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン（tert-ブチルメトキシジベンゾイルメタン）、エチルヘキシルトリアゾン、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、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、オキシベンゾン-3、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）、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、3-（4'-メチルベンジリデン）-d, l-カンファー、3-ベンジリデン-d, l-カンファー、ホモサレート、サリチル酸エチルヘキシル等の紫外線吸収剤を挙げることができる。本発明に用いる紫外線吸収剤は、1種でも2種以上を組み合わせることもよい。なかでも、（A）成分として少なくともオクトクリレンを含む場合に良好な紫外線防御向上効果を得ることができる。

[0031] ただし、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを配合する場合には、その配合量を（A）成分の全量に対して10質量%以下とすることが好ましい。4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンは（B）アルキレンオキシド誘導体及び（C）エステル油を配合したときの加熱による紫外線防御効果の向上を妨げる傾向があるため、熱による紫外線防御効果の増強を実感しにくいからである。

[0032] 本発明で用いられる紫外線散乱剤は、特に限定されるものではないが、具体例としては、微粒子状の金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化タングステン等を挙げることができる。

[0033] 紫外線散乱剤は、表面処理していないものでも各種疎水化表面処理したものでもよいが、疎水化表面処理をしたものが好ましく用いられる。表面処理剤としては、化粧品分野で汎用されているもの、例えば、ジメチコン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン、オクチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、パルミチン酸デキストリンなどのデキストリン脂肪酸エステル、ステアリン酸などの脂肪酸を用いることができる。

[0034] 本発明における（A）紫外線防御剤は、紫外線吸収剤のみからなる態様、紫外線散乱剤のみからなる態様、および紫外線吸収剤と紫外線散乱剤の両方を含む態様を包含する。

[0035] （A）紫外線防御剤の配合量は特に限定されないが、通常は化粧品組成物全量に対して5質量%以上、例えば5～40質量%、好ましくは6～40質

量%、より好ましくは7～35質量%である。(A)紫外線防御剤の配合量が5質量%未満では十分な紫外線防御効果が得られにくく、40質量%を超えて配合しても配合量に見合った紫外線防御効果の増加を期待できず、安定性が悪くなるなどの点から好ましくない。

[0036] <(B) アルキレンオキシド誘導体>

本発明の乳化化粧料に配合される(B)アルキレンオキシド誘導体(以下、単に「(B)成分」と称する場合がある)は、下記式(1)で表されるポリオキシアルキレン・ポリオキシエチレン共重合体ジアルキルエーテルが好ましい。



上記式中、AOは炭素原子数3～4のオキシアルキレン基を示す。具体的にはオキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシトリメチレン基、オキシテトラメチレン基等が挙げられる。好ましくはオキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。EOはオキシエチレン基を示す。

[0037] R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4の炭化水素基又は水素原子を示す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基である。

一分子中の R_1 及び R_2 は、それぞれ同一の1種の炭化水素基であってもよく、炭化水素基と水素原子とが混在してもよく、炭素原子数が異なる複数の炭化水素基が混在していてもよい。ただし、 R_1 及び R_2 の各々について、炭化水素基と水素原子との存在割合は、炭化水素基の数(X)に対する水素原子の数(Y)の割合(Y/X)が0.15以下であるのが好ましく、より好ましくは0.06以下である。

[0038] m はAOの平均付加モル数であり、 $1 \leq m \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq m \leq 20$ 、さらに好ましくは $2 \leq m \leq 10$ である。 n はEOの平均付加モル数であり、 $1 \leq n \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq n \leq 20$ 、さらに好ましくは $2 \leq n \leq 1$

0であり、 $m+n$ は40以下、好ましくは25以下、さらに好ましくは20以下である。

[0039] AOおよびEOの付加する順序は特に限定されるものではない。AOとEOはブロック状に付加したブロック共重合体でもよく、あるいはランダムに付加したランダム共重合体でもよい。ブロック共重合体は、2段ブロックのみならず、3段以上のブロックを含む共重合体が含まれる。安定した紫外線防御能向上効果を得る観点から、好ましくはランダム共重合体が用いられる。

[0040] 前記式(1)で表されるポリオキシアルキレン・ポリオキシエチレン共重合体ジアルキルエーテルの分子量は、100~10000、好ましくは150~5000、さらに好ましくは200~3000、より好ましくは300~2000である。一分子中のAOとEOの合計に対するEOの割合 $[EO/(AO+EO)]$ は、20~80質量%であることが好ましい。

[0041] 本発明で好ましく用いられるポリオキシアルキレン・ポリオキシエチレン共重合体ジアルキルエーテルの具体例としては、以下のポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン共重合体ジメチルエーテルが含まれるが、これらに限定されない。

PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル

PEG/PPG-17/4ジメチルエーテル

PEG/PPG-14/7ジメチルエーテル

PEG/PPG-11/9ジメチルエーテル

PEG/PPG-55/28ジメチルエーテル

PEG/PPG-36/41ジメチルエーテル

PEG/PPG-6/3ジメチルエーテル

PEG/PPG-8/4ジメチルエーテル

PEG/PPG-6/11ジメチルエーテル

PEG/PPG-14/27ジメチルエーテル

[0042] ポリオキシアルキレン・ポリオキシエチレン共重合体ジアルキルエーテル

は、分子量が比較的小さいものほど熱による紫外線防御能向上効果に優れる傾向がある。したがって、上に列挙したポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン共重合体ジメチルエーテルの中でも、PEG／PPG－9／2ジメチルエーテルなどが最も高い効果を示す。

[0043] (B) アルキレンオキシド誘導体の配合量は、乳化化粧料全量に対して少なくとも1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であり、30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。配合量が1質量%未満であると、熱による紫外線防御能向上の効果が十分に得られない場合があり、30質量%を超えて配合すると安定性や使用性に影響を及ぼす場合がある。

[0044] < (C) エステル油 >

本発明の乳化化粧料に配合される(C) エステル油(以下、単に「(C) 成分」と称する場合がある)は、化粧料に通常配合されるエステル油を使用することができる。例として、セバシン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、エチルヘキサン酸セチル、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、イソノナン酸イソノニル、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、12-ヒドロキシステアрил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トリット、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(トリエチルヘキサノイン)、セチルイソオクタノエート、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、安

息香酸（炭素数12～15）アルキル、セテアリルイソノナノエート、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリン、（ジカプリル酸／カプリン酸）ブチレングリコール、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、セトステアリルアルコール、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、セバチン酸ジ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、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、ジピバリン酸トリプロピレングリコール、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。

[0045] なかでも、本発明で用いられる（C）エステル油としては、熱による紫外線防御能向上の効果を十分に得る観点から、ジカプリル酸プロピレングリコール（IOB=0.32）、コハク酸ジ2-エチルヘキシル（IOB=0.32）、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット（IOB=0.35）、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル（IOB=0.36）、テトラオクタン酸ペンタエリスリット（IOB=0.35）、セバシン酸ジイソプロピル（IOB=0.40）、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール（IOB=0.52）等のIOB値が0.3以上であるものが好ましい。

ここでIOBとは、Inorganic/Organic Balance（無機性／有機性比）の略であって、無機性値の有機性値に対する比率を表す値であり、有機化合物の極性の度合いを示す指標となるものである。IOB値は、具体的には、 $IOB値 = \frac{\text{無機性値}}{\text{有機性値}}$ として表される。「無機性値」、「有機性値」のそれぞれについては、例えば、分子中の炭素原子1個について「有機性値」が20、水酸基1個について「無機性値」が100といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値

」が設定されており、有機化合物中の全ての原子及び官能基の「無機性値」、「有機性値」を積算することによって、当該有機化合物の I O B 値を算出することができる（例えば、甲田善生著、「有機概念図－基礎と応用－」p 11～17、三共出版、1984年発行参照）。

[0046] 本発明の（C）成分としては、上記エステル油から選択される1種又は2種以上を好適に使用することができる。

（C）エステル油の配合量は、乳化化粧品全量に対して1.0質量%以上であり、例えば1.0～60質量%、好ましくは3.0～50質量%である。配合量が1.0質量%未満であると、熱による紫外線防御能向上の効果が十分に得られない場合があり、60質量%を超えて配合すると安定性や使用性に影響を及ぼす場合がある。

[0047] <任意配合成分>

本発明の乳化化粧品には、上記（A）～（C）成分に加えて、本発明の効果を妨げない範囲で、化粧品に通常用いられる成分を配合することができる。例えば、多価アルコール、低級アルコール、油相増粘剤、界面活性剤、（C）以外の油分、粉末成分等が挙げられる。

[0048] <多価アルコール>

多価アルコールは、上記（B）成分と同様に通常の化粧品では保湿剤として配合されることが多い。本発明の乳化化粧品においては、前記（B）成分と多価アルコールとを組み合わせで配合した場合には、熱が加わった後の紫外線防御効果の向上が顕著となる。

[0049] 本発明に配合される多価アルコールは、エーテル結合を有するものが好ましい。エーテル結合を有することにより、エーテル結合を有しないものと比べて水に溶解しやすく、油にも溶解し得ると考えられる。

[0050] 本発明に使用できる多価アルコールとしては、後述する式（11）のポリアルキレングリコール、及び、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、プロパンジオール、エリスリトール、キシリトール、メチルグルセス-10、ソルビトール等を挙げることができる。

[0051] ここで、ポリアルキレングリコールは、下記式（ⅠⅠ）：



（式中、ROは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基を示し、pは3～500である）

で表されるものである。

具体的には、ポリエチレングリコール（「PEG」とも表記する）、ポリプロピレングリコール（「PPG」とも表記する）およびポリブチレングリコール（「PBG」とも表記する）等、化粧品に広く使用されているものから選択される。

[0052] なかでも、上記式（Ⅰ）において、ROがオキシエチレン基であり、pが3～500、より好ましくは3～60の範囲であるポリエチレングリコールが好ましい。好ましいポリエチレングリコールの平均分子量は150～23000、さらに好ましくは150～3000の範囲である。具体的には、ポリエチレングリコール300、ポリエチレングリコール400、ポリエチレングリコール1500、ポリエチレングリコール20000等を挙げることができる。

[0053] ポリアルキレングリコールは、分子量が比較的小さいもののほど熱による紫外線防御能向上効果に優れる傾向がある。したがって、上に列挙したポリエチレングリコールの中ではポリエチレングリコール300又はポリエチレングリコール400を用いると特に高い効果が得られる。

[0054] 本発明においては、例えば平均分子量150～3000の低分子量ポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン共重合体ジメチルエーテルと、例えば平均分子量150～3000の低分子量多価アルコール誘導体とを組み合わせる場合に熱による紫外線防御効果の向上が顕著となる。このような組合せの具体例として、特にPEG／PPG－9／2ジメチルエーテルとポリエチレングリコール300との組合せ、PEG／PPG－9／2ジメチルエーテルとポリエチレングリコール400との組合せを挙げることができる。

[0055] 多価アルコールの配合量は、乳化化粧品全量に対して少なくとも1質量%

以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であり、30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。配合量が1質量%未満であると、熱による紫外線防御能向上の効果が十分に得られない場合があり、30質量%を超えて配合すると安定性や使用性に影響を及ぼす場合がある。

[0056] <低級アルコール>

低級アルコールとしては、エタノール、イソプロパノールなどの炭素数1～5のアルコールが挙げられる。低級アルコールを配合することにより、乳化化粧料を塗布する際の伸びを改善することができる。低級アルコールを配合する場合の配合量としては、例えば、乳化化粧料全量に対して5～30質量%とすることができる。

[0057] <油相増粘剤>

油相増粘剤としては、乳化型化粧料等において油分に溶解又は油分で膨潤することにより油相を増粘する効果を発揮する成分として使用されている物質が好ましい。例えば、パルミチン酸デキストリン、ミリスチン酸デキストリン等のデキストリン脂肪酸エステル、ショ糖カプリル酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、ワセリン、水添パーム油、水添ヒマシ油等の固形又は半固形の炭化水素油、ジステアルジモニウムヘクトライト、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト等の有機変性粘土鉱物、あるいは、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の常温で固体の炭素数8～22の高級脂肪酸又はその塩等が挙げられる。

[0058] <界面活性剤>

界面活性剤としては、油中水型乳化化粧料の場合は、シリコーン骨格（ポリシロキサン構造）を有し、HLBが8未満の界面活性剤が好ましい。例えば、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル共変性シリコーン、ポリグリセリン変性シリコーン、および／又はポリグリセリン・アルキル共変性シリコーンの使用が好ましく、なかでも、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル共変性シリコーンがより好ましい。

[0059] 一方、水中油型乳化化粧料の場合は、従来から水中油型乳化化粧料に使用されている非イオン性界面活性剤から選択される1種又は2種以上であってよく、中でも、HLBが6以上のものが好ましく用いられる。特に、製剤の安定性及び水分との接触による吸光度向上効果という点で、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含むのが特に好ましい。ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油の具体例としては、PEG-10水添ヒマシ油、PEG-20水添ヒマシ油、PEG-25水添ヒマシ油、PEG-30水添ヒマシ油、PEG-40水添ヒマシ油、PEG-50水添ヒマシ油、PEG-60水添ヒマシ油、PEG-80水添ヒマシ油、PEG-100水添ヒマシ油等が挙げられる。一方、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油を含めない場合には、HLBが8以上、好ましくは10以上、より好ましくは12以上の非イオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。

[0060] <前記エステル油以外の油分>

また、本発明の乳化化粧料には、前記(C)エステル油以外に、化粧料に通常用いられる揮発性油分や非揮発性油分がさらに配合されてよい。

揮発性油分としては、揮発性炭化水素油及び揮発性シリコン油が含まれる。

揮発性炭化水素油分としては、従来から化粧料等に使用されている常温(25℃)で揮発性を有する炭化水素油であれば特に限定されない。具体例としては、例えば、イソドデカン、イソヘキサデカン、水添ポリイソブテン等を挙げることができる。

揮発性シリコン油としては、従来から化粧料等に使用されている常温(25℃)で揮発性を有するシリコン油であって、ケイ素原子数4~6の環状ジメチルポリシロキサン、ケイ素原子数2~5の鎖状ジメチルポリシロキサンが含まれる。具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)等の環状シリコン油、ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン、揮発

性ジメチコン（市販品としては、KF-96L-1.5cs、KF-96L-2cs；信越化学工業社製）などを挙げることができる。

[0061] 非揮発性油分としては、例えば、炭化水素油、植物油、高分子量のポリオキシアルキレングリコール、シリコン油が含まれる。

具体例としては、パーム油、アマニ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、アボカド油、サザンカ油、ヒマシ油、サフラワー油、キョウニン油、シナモン油、ホホバ油、ブドウ油、アルモンド油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマワリ油、小麦胚芽油、米胚芽油、米ヌカ油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、月見草油、卵黄油、肝油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、イソステアリン酸等の液状油脂；水添ポリイソブテン、流動パラフィン、スクワラン、水添ポリデセン等の炭化水素油；ポリオキシブチレンポリオキシプロピレングリコール、非揮発性ジメチコン（市販品としては、KF-96A-6cs；信越化学工業社製）等のシリコン油が挙げられる。

[0062] <球状粉末>

また、球状粉末をさらに含むことが好ましい。球状粉末を配合することにより、べたつきが抑えられ、使用感が改善されてさらさらとした良好な感触を得ることができる。球状粉末としては、一般に化粧品等において用いられるものであれば特に制限されることなく任意に使用し得る。例えば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂粉末、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末、及びトリメチルシルセスキオキサン粉末等、並びにオルガノポリシロキサンエラストマー球状粉末またはこれを母粉末とする複合球状粉末を挙げることができる。球状粉末の平均粒子径は3～20 μ mが好ましい。3 μ mより小さいとべたつきを抑制する効果が見られず、20 μ mより大きいと却ってざらつきを生じる場合がある。球状粉末の配合量は特に限定されないが、好ましくは3～30質量%、さらに好ましくは7～20質量%であ

る。

[0063] 市販の球状有機樹脂粉末としては、例えば、ガンツパール（アイカ工業社製）が挙げられ、市販の球状シリコン樹脂粉末としては、例えば、トレフィルE-505C、トレフィルE-506C、トレフィルE-506S、トレフィルHP40T（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン社）、トスパール2000B（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社）、シリコンパウダーKSP-100、KSP-300（信越化学工業社）等が挙げられる。

[0064] また、本発明の乳化化粧料には、上記以外に、調製する剤形に応じて、本発明の効果を妨げない範囲で、化粧料に通常用いられる成分を適宜配合することができる。例えば、保湿剤（前記以外の多価アルコールを含む、例えば、グリセリン）、油ゲル化剤（例えば、ヒドロキシステアリン酸、ジブチルラウロイルグルタミド、ポリアミド-8）、多糖類、乳化剤、増粘剤、pH調整剤、キレート剤、防腐剤、酸化防止剤、油性活性剤、アルコール類、色剤、色素、薬剤等が挙げられる。薬剤としては例えば、アスコルビン酸（ビタミンC）、トラネキサム酸、コウジ酸、エラグ酸、アルブチン、アルコキシサリチル酸、ニコチン酸アミド、グリチルリチン酸、トコフェロール、レチノール及びこれらの塩又は誘導体（例えば、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸エステルマグネシウム塩、L-アスコルビン酸グルコシド、2-O-エチル-L-アスコルビン酸、3-O-エチル-L-アスコルビン酸、4-メトキシサリチル酸ナトリウム塩、4-メトキシサリチル酸カリウム塩、グリチルリチン酸ジカリウム、グリチルリチン酸ステアリル、酢酸トコフェノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール等）を例示することができる。

[0065] 本発明の乳化化粧料は、水中油型乳化化粧料又は油中水型乳化化粧料の形態で提供することが可能である。具体的な剤型としては、乳液、クリーム、噴霧剤であり、各剤型に適した常法を用いて製造することができる。

本発明の化粧料は、日焼け止め化粧料のみならず、日焼け止め効果を付与

したファンデーション等のメーキャップ化粧料や化粧下地、毛髪化粧料（紫外線から毛髪や頭皮を保護するためのヘアスプレーやヘアトリートメント等の各種ヘア製品を含む）、噴霧型化粧料にも適用可能である。

[0066] 本発明の乳化化粧料は、塗膜の紫外線防御効果が熱により向上するという新規な特性を有する。ここで、「紫外線防御効果が熱により向上する」とは、熱処理前の塗膜（非加熱サンプル）について280～400nmにわたって分光光度計等で測定した吸光度積算値と、熱処理後の塗膜（加熱サンプル）について同様に測定した吸光度積算値から、以下の式で求めた熱反応率が100%を超えた場合をいう。

$$\text{熱反応率}(\%) = (\text{熱処理後の吸光度積算値}) / (\text{熱処理前の吸光度積算値}) \times 100$$

本発明の乳化化粧料では、熱反応率が100%以上、好ましくは103%以上、より好ましくは105%以上、さらに好ましくは110%以上、特に好ましくは115%以上を示す。

[0067] 熱による紫外線防御効果の向上を調べる場合には、加熱温度は30℃～70℃の範囲とするのが好ましく、例えば32℃以上、35℃以上、37℃以上、あるいは40℃以上とすることができ、65℃以下、60℃以下、55℃以下、あるいは50℃以下の温度とすることができる。加熱温度が70℃を超えると樹脂製の測定プレートが溶解する等の問題を生じることがある。

加熱時間は、熱による影響を的確に評価するために、1分以上とするのが好ましく、より好ましくは10分以上である。加熱時間の上限としては、特に限定されないが、通常は60分以下、好ましくは30分以下である。

実施例

[0068] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。配合量は特記しない限り、その成分が配合される系に対する質量%で示す。各実施例について具体的に説明する前に、採用した評価方法について説明する。

[0069] 熱照射後の吸光度積算値の変化（熱反応率）

調製した乳化化粧料を、疑似皮膚PMMAプレート（SPFMASTER-PA01）に2mg/cm²の量で滴下し、60秒間指で塗布し、15分間乾燥させて塗膜を形成した。未塗布のプレートをコントロールとして、前記塗膜の吸光度（280～400nm）を日立製作所社製U-3500型自記録分光光度計にて測定し、得られた測定データから熱処理前の吸光度積算値を求めた。

次いで、前記塗膜を有するプレートを恒温槽に置き、37℃、30分の加熱処理を行い、上記と同様に吸光度積算値を求めた。

熱照射前後の吸光度積算値の変化（熱反応率）を次式に従って算出した。

$$\text{熱反応率（\%）} = \left(\frac{\text{熱処理後の吸光度積算値}}{\text{熱処理前の吸光度積算値}} \right) \times 100$$

各サンプルの熱反応率（%）の値は以下の表に併せて示す。

[0070] （1）油中水型乳化化粧料

下記表1に示す油中水型乳化化粧料の組成物を調製した。具体的には、ホモミキサーを用いて混合した油性成分に粉末を分散させた後、よく混合した水性成分を添加して組成物を得た。

[0071] [表1]

	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6
イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール	5	5	5	5	5	5
グリセリン	1	1	1	1	1	1
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	0.2	0.5	1	3	5	10
ジステアルジモニウムヘクトライト	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	2	2	2	2	2	2
イソステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
セバシン酸ジイソプロピル	10	10	10	10	10	10
揮発性ジメチコン	20	20	20	20	20	20
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	10	10	10	10	10	10
疎水化処理微粒子酸化チタン	2	2	2	2	2	2
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10
球状シリコーン樹脂粉末	7	7	7	7	7	7
キレート剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量
合計	100	100	100	100	100	100
熱反応率(%)	100%	102%	110%	115%	121%	127%

[0072] 表1に示されるように、アルキレンオキシド誘導体を配合することにより、熱による紫外線防御効果は熱処理前の値以上であることが確認された。ま

た、1質量%以上配合すると十分な紫外線防御効果の向上が得られた。さらに、アルキレンオキシド誘導体の配合量を増やすほど、その効果の上昇率は高くなった。

[0073] 表1と同様に、下記表2に示す油中水型乳化化粧料の組成物を調製した。

[0074] [表2]

	試験例7	試験例8	試験例9
イオン交換水	残余	残余	残余
エタノール	10	10	10
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	5	-	-
PEG/PPG-14/7ジメチルエーテル	-	5	-
PEG/PPG-17/4ジメチルエーテル	-	-	5
ジステアリルジモニウムヘクトライト	0.5	0.5	0.5
PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	2	2	2
イソステアリン酸	1	1	1
セバシン酸ジイソプロピル	5	5	5
揮発性ジメチコン	20	20	20
オクテグレン	5	5	5
ビスエチルヘキシルオキシフェノールメキシフェニルトリアジン	1	1	1
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	1	1	1
エチルヘキシルトリアゾン	1	1	1
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	5	5
疎水化処理微粒子酸化チタン	2	2	2
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10
球状シリコーン樹脂粉末	7	7	7
キレート剤	適量	適量	適量
合計	100	100	100
熱反応率(%)	117%	108%	104%

[0075] 表2に示されるように、アルキレンオキシド誘導体を配合することにより、熱による紫外線防御効果の向上が確認された。なかでも、アルキレンオキシド誘導体の分子量 ($m+n$) が小さいものほど熱による紫外線防御効果が大きく向上する傾向が見られた。

[0076] 表1と同様に、下記表3に示す油中水型乳化化粧料の組成物を調製した。

[0077]

[表3]

	試験例10	試験例11	試験例12	試験例13	試験例14	試験例15
水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
エタノール	10	10	10	10	10	10
グリセリン	1	1	1	1	1	1
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	-	5	5	5	5	5
ポリエチレングリコール 300	-	-	5	-	-	-
ポリエチレングリコール 400	-	-	-	5	-	-
ポリエチレングリコール 1500	-	-	-	-	5	-
ポリエチレングリコール 20000	-	-	-	-	-	5
ジステアルジモニウムヘクトライト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パルミチン酸デキストリン	1	1	1	1	1	1
PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	2	2	2	2	2	2
イソステアリン酸	1	1	1	1	1	1
セバシン酸ジイソプロピル	5	5	5	5	5	5
シクロメチコン	5	5	5	5	5	5
揮発性ジメチコン	15	10	5	5	5	5
非揮発性ジメチコン	3	3	3	3	3	3
イソドデカン	5	5	5	5	5	5
オクタクリレン	4	4	4	4	4	4
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	1	1	1	1	1
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	1	1	1	1	1	1
エチルヘキシルトリアゾン	6	6	6	6	6	6
疎水化処理微粒子酸化チタン	4	4	4	4	4	4
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10
球状シリコーンゴムパウダー	3	3	3	3	3	3
疎水化処理タルク	3	3	3	3	3	3
球状架橋型PMMA粉末	3	3	3	3	3	3
球状シリカ	3	3	3	3	3	3
キレート剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量
合計	100	100	100	100	100	100
熱反応率(%)	98%	129%	140%	135%	131%	124%

[0078] 表3に示されるように、アルキレンオキシド誘導体を配合することにより、熱による紫外線防御効果の向上が確認された。さらに、アルキレンオキシド誘導体に多価アルコール誘導体を組み合わせると、熱による紫外線防御効果の向上が顕著であった。特にPEG/PPG-9/2ジメチルエーテルとポリエチレングリコール300との組み合わせ（試験例12）、PEG/PPG-9/2ジメチルエーテルとポリエチレングリコール400との組み合わせ（試験例13）によって、極めて高い効果が得られた。

[0079] 表1と同様に、下記表4に示す油中水型乳化化粧料の組成物を調製した。

[0080]

[表4]

	試験例16	試験例17	試験例18	試験例19
イオン交換水	残余	残余	残余	残余
エタノール	10	10	10	10
グリセリン	1	1	1	1
ポリエチレングリコール 300	0.5	0.5	0.5	0.5
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	10	10	10	10
ジステアリルジモニウムヘクトライト	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG-9ポリジメチルシロキエチルジメチコン	3	3	3	3
イソステアリン酸	1	1	1	1
セバシン酸ジイソプロピル	10	10	10	10
揮発性ジメチコン	20	20	20	20
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	10	10	10	10
t-ブチルメキシジベンゾイルメタン	-	0.5	1	2
疎水化処理微粒子酸化チタン	2	2	2	2
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10	10
球状シリコーン樹脂粉末	7	7	7	7
キレート剤	適量	適量	適量	適量
合計	100	100	100	100
熱反応率(%)	127%	123%	118%	113%

[0081] 表4に示されるように、(A)紫外線防御剤としてt-ブチルメキシジベンゾイルメタンを配合しない場合、および配合する場合にはその配合量を(A)紫外線防御剤の全量に対して10質量%以下とすることにより高い熱反応率が得られた。

[0082] 表1と同様に、下記表5に示す油中水型乳化化粧料の組成物を調製した。

[0083] [表5]

	試験例20	試験例21	試験例22
イオン交換水	22.1	22.1	22.1
エタノール	5	5	5
グリセリン	1	1	1
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	10	10	10
ジステアルジモニウムヘクトライト	0.3	0.3	0.3
PEG-9ポリジメチルシロキエチルジメチコン	2	2	2
イソステアリン酸	0.5	0.5	0.5
セバシン酸ジイソプロピル	10	10	10
2-エチルヘキサン酸セチル	7	5	-
揮発性ジメチコン	20	20	20
オクトクリレン	3	5	10
疎水化処理微粒子酸化チタン	2	2	2
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10
球状シリコーン樹脂粉末	7	7	7
キレート剤	0.1	0.1	0.1
合計	100	100	100
熱反応率(%)	102%	103%	106%

[0084] 表5に示されるように、(A)紫外線防御剤としてオクトクリレンを配合

した場合、オクトクリレンの配合量が多くなるほど高い熱反応率が得られた。

[0085] (2) 水中油型乳化化粧料

下記表 6 に示す水中油型乳化化粧料の組成物を調製した。具体的には、ホモミキサーを用いて混合した油性成分に粉末を分散させた後、よく混合した水性成分を添加して組成物を得た。

[0086] [表6]

	試験例23
水	残余
グリセリン	4
1,3-ブチレングリコール	7
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	5
ポリエチレングリコール300	1
サクシノグリカン	0.3
(ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリン Na)クロスポリマー	0.3
シヨ糖脂肪酸エステル	3
PEG-60水添ヒマシ油	2
セバシン酸ジイソプロピル	2
不揮発性ジメチコン	2
シクロメチコン	12
トリエチルヘキサノイン	5
イソステアリン酸	1
セスキイソステアリン酸ソルピタン	0.5
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10
メキシケイヒ酸エチルヘキシル	10
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	1
ビスエチルヘキシルオキシフェノールメキシフェニル トリアジン	1
球状ウレタン樹脂粉末	3
pH調整剤	適量
キレート剤	適量
防腐剤	適量
合計	100
熱反応率(%)	106%

[0087] 表 6 に示されるように、水中油型乳化形態の化粧料においても、熱により紫外線防御効果が向上することが確認された。

[0088] 表 6 と同様に、下記表 7 に示す水中油型乳化化粧料の組成物を調製した。

[0089]

[表7]

	試験例24	試験例25	試験例26	試験例27
水	残余	残余	残余	残余
グリセリン	4	4	4	4
1,3-ブチレングリコール	7	7	7	7
PEG/PPG-9/2ジメチルエーテル	6	6	6	6
サクシノグリカン	0.3	0.3	0.3	0.3
(ジメチルアクリルアミド/アクリロイルジメチルタウリンNa)クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3
シヨ糖脂肪酸エステル	3	3	3	3
PEG-60水添ヒマシ油	2	2	2	2
セバシン酸ジイソプロピル	2	2	2	2
不揮発性ジメチコン	2	2	2	2
シクロメチコン	12	12	12	12
トリエチルヘキサノイン	5	5	5	5
イソステアリン酸	1	1	1	1
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.5	0.5	0.5	0.5
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	10	10	10	10
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	10	10	10	10
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	1	1	1	1
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	1	1	1
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	0.5	1	2	3
球状ウレタン樹脂粉末	3	3	3	3
pH調整剤	適量	適量	適量	適量
キレート剤	適量	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量	適量
合計	100	100	100	100
熱反応率(%)	112%	110%	107%	103%

[0090] 表7に示されるように、水中油型乳化形態の化粧料においても、(A)紫外線防御剤としてt-ブチルメトキシジベンゾイルメタンを配合する場合にはその配合量を(A)紫外線防御剤の全量に対して10質量%以下とすることにより高い熱反応率が得られた。

[0091] 以下に、本発明の化粧料の処方为例示する。本発明はこれらの処方例によって何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲によって特定されるものであることはいうまでもない。なお、配合量は全て化粧料全量に対する質量%で表す。

[0092] 処方例1：2層式の化粧下地

(成分名)	配合量(質量%)
精製水	残余
エタノール	5

PEG／PPG－9／2ジメチルエーテル	5
グリセリン	1
キシリトール	1
トルメンチラエキス	0. 3
ヒアルロン酸ナトリウム	0. 1
2－O－エチル－L－アスコルビン酸	0. 1
グリチルリチン酸ジカリウム	0. 05
イソドデカン	3
セバシン酸ジイソプロピル	10
PBG／PPG－9／1コポリマー	1
ジメチコン	13
カプリリルメチコン	3
高重合アミノプロピルジメチコン20%のジメチコン溶液	1
トリフルオロアルキルジメチルトリメチルシロキシケイ酸50%ジメチコン溶液	3
パルミチン酸デキストリン	0. 5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7
オクトクリレン	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	1
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	0. 5
疎水化処理微粒子酸化チタン	2
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	5
疎水化処理顔料級酸化チタン	1
疎水化処理酸化鉄	0. 07
メタクリル酸メチルクロスポリマー	2
(ビニルジメチコン／メチコンシルセスキオキサン) クロスポリマー	

	2
疎水化処理タルク	2
P E G - 9 ポリジメチルポリシロキシエチルジメチコン	1. 5
P E G / P P G - 1 9 / 1 9 ジメチコン	0. 3
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	0. 4
イソステアリン酸	0. 3
E D T A ・ 3 N a	適量
食塩	適量
ピロ亜硫酸ナトリウム	適量
トコフェロール	適量
香料	適量

[0093] 処方例 2 : クリーム状のファンデーション

(成分名)	配合量 (質量%)
精製水	残余
エタノール	5
フェノキシエタノール	1
P E G / P P G - 9 / 2 ジメチルエーテル	5
グリセリン	3
エリスリトール	1
キシリトール	1
トルメンチラエキス	1
グリシルグリシン	0. 1
トラネキサム酸	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0. 0 5
ピバリン酸トリプロピレングリコール	2
セバシン酸ジイソプロピル	5
ジメチコン	1 0
シクロメチコン	5

トリシロキシケイ酸50%のシクロペンタシロキサン溶液	2
パルミチン酸デキストリン	1
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7
疎水化処理微粒子酸化チタン	3
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	3
疎水化処理顔料級酸化チタン	6
疎水化処理酸化鉄	3. 2
疎水化処理硫酸バリウム被覆雲母チタン	0. 0 1
疎水化処理雲母チタン	0. 0 1
ジメチコンクロスポリマー13%のシクロペンタシロキサン混合物	2
ポリメチルシルセスキオキサン	2
メタクリル酸メチルクロスポリマー	2
疎水化処理微粒子シリカ	0. 5
ラウリルPEG-9ポリジメチルポリシロキシエチルジメチコン	2
(ジメチコン／(PEG-10／15))クロスポリマー	1
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	1
イソステアリン酸	0. 2
トコフェロール	適量
EDTA・3Na	適量
食塩	適量
ピロ亜硫酸ナトリウム	適量
香料	適量

[0094] 処方例3：エアゾールスプレータイプの日焼け止め

(成分名)

配合量 (質量%)

精製水	残余
エタノール	5
ポリエチレングリコール 300	2
シリカ	0.5
グリセリン	1
PEG / PPG - 14 / 7 ジメチルエーテル	6
酢酸 DL- α -トコフェロール	0.5
D-グルタミン酸	0.1
グリチルリチン酸ステアリル	0.1
イソドデカン	10
トリ 2-エチルヘキサン酸グリセリル	5
ミルスチン酸イソプロピル	3
セバシン酸ジイソプロピル	5
PBG / PPG - 9 / 1 コポリマー	1
ジメチコン	13
トリシロキシケイ酸 50% のシクロペンタシロキサン溶液	0.5
トリ酢酸テトラステアリン酸スクロース	0.5
パルミチン酸デキストリン	1
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	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
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
ポリシリコーン - 15	2
オクトクリレン	5
メタクリル酸メチルクロスポリマー	5
(ビニルジメチコン / メチコンシルセスキオキサン) クロスポリマー	3

疎水化処理タルク	1
セチルPEG／PPG－10／1ジメチコン	1
ラウリルPEG－9ポリジメチルポリシロキシエチルジメチコン	1
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	0.5
イソステアリン酸	0.3
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.3
EDTA・3Na	適量
トコフェロール	適量
香料	適量

上記成分を混合して原液とし、原液とLPGとを50：50となるようにスプレー缶に充填して、エアゾールスプレータイプの日焼け止めを得た。

[0095] 処方例4：ジェル状のBBクリーム

(成分名)	配合量 (質量%)
精製水	残余
エタノール	8
PEG／PPG－9／2ジメチルエーテル	5
イザヨイバラエキス	0.1
ステアロキシヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.2
(ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー	0.2
サクシノグルカン	0.1
グリセリン	3
ポリエチレングリコール300	1
ビスPEG－18メチルエーテルジメチルシラン	3
PEG／PPG－14／7ジメチルエーテル	1
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	10
セバシン酸ジイソプロピル	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	1
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	3
疎水化処理微粒子酸化チタン	3
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	5
疎水化処理顔料級チタン	4
疎水化処理酸化鉄	0. 4
ミルスチン酸イソプロピル	2
ポリプロピレングリコール（17）	2
N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジ（コレステリル・フィトステリル）	0. 5
（パルミチン酸／エチルヘキサン酸）デキストリン	0. 5
香料	適量
シリカ	1

[0096] 処方例5：乳液～クリーム状のBBクリーム

（成分名）	配合量（質量％）
精製水	残余
エタノール	6
リン酸L-アスコルビルマグネシウム	0. 5
アセチル化ヒアルロン酸ナトリウム	0. 1
水溶性コラーゲン	0. 1
イザヨイバラエキス	0. 1
（ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマ ー	0. 3
サクシノグルカン	0. 2
セルロースガム	0. 2
グリセリン	2
ブチレングリコール	4

PEG／PPG－14／7ジメチルエーテル	3
PEG／PPG－9／2ジメチルエーテル	2
ポリエチレングリコール300	1
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（100モル）	1
ポリオキシエチレン（8モル）ベヘニルエーテル	1
ステアロイルメチルタウリンナトリウム	0. 1
ステアリルアルコール	0. 5
ベヘニルアルコール	0. 5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	8
オクトクリレン	2
エチルヘキシルトリアジン	1
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	1
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
イソドデカン	10
セバシン酸ジイソプロピル	5
ジメチコン	2
マカデミアナッツ油脂肪酸フィトステリル	1
N－ラウロイル－L－グルタミン酸ジ（フィトステリル・オクチルドデシル）	0. 5
（パルミチン酸／エチルヘキサン酸）デキストリン	0. 5
疎水化処理微粒子酸化亜鉛	8
顔料級疎水化処理酸化チタン	4
疎水化処理酸化鉄	0. 2
イソステアリン酸	0. 5
セスキイソステアリン酸ソルビタン	0. 5
EDTA－2Na・H ₂ O	適量
ヘキサメタリン酸ナトリウム	適量

クエン酸	適量
クエン酸ナトリウム	適量
香料	適量
タルク	3
シリカ	3

請求の範囲

- [請求項1] (A) 紫外線防御剤と、
 (B) 下記式 (I) で表されるアルキレンオキシド誘導体と、

$$R_1O - [(AO)_m (EO)_n] - R_2 \quad (I)$$
 (式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基又は水素原子を示し、 AO は炭素原子数 3 ～ 4 のオキシアルキレン基、 EO はオキシエチレン基、 m は 1 以上の AO の平均付加モル数、 n は 1 以上の EO の平均付加モル数、 $m + n \leq 40$ とする。)
 (C) エステル油と
 を含有してなる乳化化粧料。
- [請求項2] (A) 紫外線防御剤が 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを含む場合に、その配合量が (A) 紫外線防御剤全量に対して 10 質量%以下である、請求項 1 に記載の乳化化粧料。
- [請求項3] 前記 (B) 成分の配合量が 5 質量%以上である、請求項 1 又は 2 に記載の乳化化粧料。
- [請求項4] 前記 (B) 成分が、 $m + n$ が 20 以下のポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンランダム共重合体ジメチルエーテルである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の乳化化粧料。
- [請求項5] 前記 (A) 紫外線防御剤に少なくともオクトクリレンを含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の乳化化粧料。
- [請求項6] さらに、(D) 平均分子量 150 ～ 3000 のポリエチレングリコールを含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の乳化化粧料。
- [請求項7] 油中水型乳化化粧料又は水中油型乳化化粧料である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の乳化化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A61K8/45(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i,
A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i,
A61K8/49(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. A61K8/45, A61K8/06, A61K8/35, A61K8/37, A61K8/40, A61K8/41,
A61K8/49, A61K8/86, A61Q17/04

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Mintel GNPD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-024012 A (SHISEIDO CO., LTD.) 05 February 2009, paragraphs [0014], [0017], [0074] & JP 2002-285019 A & WO 2002/051939 A1 & CN 1404508 A & KR 10-2003-0016223 A	1-2, 4, 7 3, 5-6
X A	WO 2017/057676 A1 (SHISEIDO CO., LTD.) 06 April 2017, paragraphs [0001], [0054]-[0058], [0075]-[0078], [0081]-[0082] & US 2018/0289610 A1, paragraphs [0001], [0081]-[0086], [0093]-[0095], [0097] & EP 3357484 A1 & KR 10-2018-0054648 A & CN 108289812 A	1, 3-4, 7 2, 5-6



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

"I" 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
18 October 2019 (18.10.2019)

Date of mailing of the international search report
29 October 2019 (29.10.2019)

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/JP2019/031595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/068300 A1 (SHISEIDO CO., LTD.) 06 May 2016, paragraphs [0001], [0064] (Family: none)	1, 5, 7 2-4, 6
X A	SHISEIDO INTERNATIONAL, JAPAN, Perfect UV Protector SPF 50+/PA++++ for Sensitive Skin & Children, Mintel GNPD, June 2016, [retrieval date 15 October 2019], ID: 4057965, online < https://portal.mintel.com/ >	1, 6-7 2-5
X A	SHISEIDO, JAPAN, Whitening Essence Facial UV Sunscreen SPF 50+/PA++++, Mintel GNPD, June 2016, [retrieval date 11 October 2019], ID: 4100943, online < https://portal.mintel.com/ >	1, 6-7 2-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/45(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i, A61K8/49(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. A61K8/45, A61K8/06, A61K8/35, A61K8/37, A61K8/40, A61K8/41, A61K8/49, A61K8/86, A61Q17/04

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

Mintel GNPD

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
X A	JP 2009-024012 A（株式会社資生堂） 2009.02.05, [0014], [0017], [0074] & JP 2002-285019 A & WO 2002/051939 A1 & CN 1404508 A & KR 10-2003-0016223 A	1-2, 4, 7 3, 5-6
X A	WO 2017/057676 A1（株式会社資生堂） 2017.04.06, [0001], [0054] - [0058], [0075] - [0078], [0081] - [0082] & US 2018/0289610 A1, [0001], [0081]-[0086], [0093]-[0095],	1, 3-4, 7 2, 5-6

☑ 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

18.10.2019

国際調査報告の発送日

29.10.2019

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）

岡田 三恵

4 D

3768

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
	[0097] & EP 3357484 A1 & KR 10-2018-0054648 A & CN 108289812 A	
X A	WO 2016/068300 A1 (株式会社資生堂) 2016.05.06, [0001], [0064] (ファミリーなし)	1, 5, 7 2-4, 6
X A	Shiseido International, Japan, Perfect UV Protector SPF 50+/PA++++ for Sensitive Skin & Children, Mintel GNPD, 2016.06, [検索日 2019.10.15], ID:4057965, online < https://portal.mintel.com/ >	1, 6-7 2-5
X A	Shiseido, Japan, Whitening Essence Facial UV Sunscreen SPF 50+/PA++++, Mintel GNPD, 2016.06, [検索日 2019.10.11], ID:4100943, online < https://portal.mintel.com/ >	1, 6-7 2-5