

(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  
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/142926 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/49 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)  
A61K 8/06 (2006.01) A61Q 1/02 (2006.01)  
A61K 8/44 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044555

(22) 国際出願日: 2023年12月13日(13.12.2023)

(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 2022-209737 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社コーセー (KOSE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038251 東京都中央区日本橋3丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡邊 巧 (WATANABE Takumi); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP). 大谷 紘平 (OTANI Kohei); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP). 羽山 慶一 (HAYAMA Keiichi);

〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP). 井尾 祐斗 (IO Yuto); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP). 渡辺 恵悟 (WATANABE Keigo); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 小野国際特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY OF ONO & CO.); 〒1020093 東京都千代田区平河町一丁目3番13号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水中油型乳化組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an oil-in-water emulsion composition which is excellent in a fresh feeling during application, emulsion stability, the absence of precipitation of a solid ultraviolet absorber, durability and an ultraviolet ray protection effect. The oil-in-water emulsion composition that solves the problem is characterized by comprising the following components (A) to (E): (A) an ester copolymer of a (meth)acrylic acid-(meth)acrylic acid alkyl ester and a (meth)acrylic acid (polyoxyethylene monoalkyl ether); (B) a (hydroxyethyl acrylate/Na acryloyldimethyl taurate) copolymer; (C) an ester oil having a liquid form at 25 °C, in an amount of 15 to 35% by mass; (D) a hydrophobized metal oxide, in an amount of 9 to 20% by mass; and (E) an ultraviolet absorber having a solid form at 25 °C. The oil-in-water emulsion composition is also characterized in that the total content, i.e., (A)+(B), of the components (A) and (B) is 0.2 to 0.9% by mass and the ratio of the content of the component (B) to that of the component (A), i.e., (B)/(A), is 1 to 50 by mass.

(57) 要約: 本発明は、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、及び紫外線防御効果に優れる水中油型乳化組成物を提供することを課題とする。当該課題を解決した水中油型乳化組成物は、次の成分(A)～(E); (A) (メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル)のエステル共重合体 (B) (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー (C) 25℃で液状のエステル油 15～35質量% (D) 疎水化処理金属酸化物 9～20質量% (E) 25℃で固体の紫外線吸収剤を含有し、前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有量(A)+(B)が、0.2～0.9質量%であり、前記成分(A)に対する前記成分(B)の含有質量割合(B)/(A)が1～50であることを特徴とする。

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：水中油型乳化組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、水中油型乳化組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、様々な機能を有する組成物の開発が行われており、例えば、水中油型乳化組成物として、UVA（波長320～400nmの長波長紫外線）、UVB（波長290～320nmの中波長紫外線）から肌を守るような高い紫外線防御効果を有する水中油型乳化組成物等が提案されている。さらに、紫外線防御効果を有しつつ、様々な使用シーンを想定し、化粧膜が水や汗等によって流れ落ちない耐久性にも優れる水中油型乳化組成物が開発されており、ファンデーションや日焼け止め料等に広く用いられている。

[0003] これら紫外線防御効果を有する水中油型乳化組成物には、紫外線吸収剤や金属酸化物が用いられる。中でも、メトキシケイヒ酸エチルヘキシル（パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル）は、固体紫外線吸収剤の溶解性に優れ、自らもUVB領域に吸収波長を有することから広く用いられている。しかしながら、近年、消費者の嗜好によりメトキシケイヒ酸エチルヘキシルを含まない組成物の開発が望まれている。これまでにメトキシケイヒ酸エチルヘキシルの含有量が少ないながらも、紫外線防御効果を発揮する組成物の検討がされており、例えば、25℃で固体状の非水溶性有機紫外線吸収剤、液体状油剤、アクリルアミド系ポリマー、疎水化処理された微粒子金属酸化物を含有し、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル及びオクトクリレンの合計含有量が、水中油型乳化化粧料総量中、2質量%以下である、水中油型乳化化粧料（例えば、特許文献1）等が提案されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-155417号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献 1 に記載された技術においては、紫外線防御効果に優れるものの、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ及び耐久性に関して十分でない場合があった。

[0006] 紫外線防御効果を有する水中油型乳化組成物は、日焼け止め料やファンデーション等の日焼け止め用途の化粧料に用いられることが多い。これら化粧料は、体のみではなく顔へも使用されることから、軽い仕上がりを求めるお客様も多い。このような背景から、肌への負担感がなく、繰り返し使用したいと感じるような良好な使用感が好まれており、塗布時のみずみずしい使用感が強く求められている。紫外線防御効果の高い水中油型乳化組成物は、紫外線吸収剤や金属酸化物の配合により著しく肌に負担感を与えるため、みずみずしい使用感が特に求められている。

従って本発明は、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、及び紫外線防御効果に優れる水中油型乳化組成物を提供することを目的とする。

[0007] メトキシケイヒ酸エチルヘキシル（パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル）を含有せずに十分な紫外線防御効果を得るためには、25℃で固体の紫外線吸収剤や金属酸化物を一定量以上含有することが求められる。そこで、本発明者らは、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有せずに、十分な紫外線防御効果を有する水中油型乳化組成物を検討する中で、一定量以上の固体紫外線吸収剤や金属酸化物を含有した場合に、塗布時のみずみずしい使用感の低下や、固体紫外線吸収剤の析出が発生し、製剤としての良好な使用感及び機能を確保できないという問題に直面した。さらに、安定性向上のため耐塩効果の高い水溶性高分子を配合する場合があるが、本発明においては（アクリル酸 Na / アクロイルジメチルタウリン Na）コポリマー等の汎用的な耐塩性水溶性高分子では、満足のいく塗布時のみずみずしい使用感を具現化することが極めて困難であり、乳化安定性や耐久性も不十分であ

った。また、水中油型乳化組成物で紫外線防御効果を高めようとする、紫外線吸収剤や金属酸化物を多量に配合しなければならず、それらが乳化因子を拘束することで、乳化工程で油中水型へと転相し、水中油型乳化組成物を得ることができないという問題に直面した。

### 課題を解決するための手段

[0008] かかる実情に鑑み、本発明者らは鋭意検討を行ったところ、25℃で固体の紫外線吸収剤、特定量の疎水化処理金属酸化物及び特定量の25℃で液状のエステル油を含有し、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル)のエステル共重合体と、(アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマーの合計含有量及び比率を特定の範囲とする水中油型乳化組成物において、製造時に転相することなく乳化安定性に優れ、また経時においても固体紫外線吸収剤の析出の無さに優れつつ、塗布時のみずみずしい使用感、耐久性及び紫外線防御効果にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は以下を提供する。

[1]

次の成分(A)～(E)；

(A) (メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル)のエステル共重合体

(B) (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー

(C) 25℃で液状のエステル油 15～35質量%

(D) 疎水化処理金属酸化物 9～20質量%

(E) 25℃で固体の紫外線吸収剤

を含有し、前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有量(A)+(B)が、0.2～0.9質量%であり、

前記成分（A）に対する前記成分（B）の含有質量割合（B）／（A）が1～50である水中油型乳化組成物である。

[2]

前記水中油型乳化組成物が、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有しない、[1]に記載の水中油型乳化組成物である。

[3]

前記成分（A）が、（アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス）コポリマーである、[1]又は[2]に記載の水中油型乳化組成物である。

[4]

前記成分（E）が、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、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、及び2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンからなる群から選択される1種又は2種以上である、[1]又は[2]に記載の水中油型乳化組成物である。

[5]

さらに、成分（F）エタノールを含有する、[1]又は[2]に記載の水中油型乳化組成物である。

[6]

前記水中油型乳化組成物が、界面活性剤を実質的に含有しない、[1]又は[2]に記載の水中油型乳化組成物である。

[7]

30℃における粘度が、5,000～10,000mPa・sである、[1]又は[2]に記載の水中油型乳化組成物である。

[8]

前記水中油型乳化組成物が、日焼け止め用途に用いる化粧料である、〔1〕又は〔2〕に記載の水中油型乳化組成物である。

### 発明の効果

[0010] 本発明の水中油型乳化組成物は、乳化安定性、25℃で固体の紫外線吸収剤の析出の無さに優れつつ、塗布時のみずみずしい使用感、耐久性及び紫外線防御効果に優れるものである。

[0011] さらに本発明によれば、メトキシケイヒ酸エチルヘキシル（パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル）を実質的に含まずとも、十分な紫外線防御効果を発揮しつつ、乳化安定性、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、及び耐久性に優れる水中油型乳化組成物を提供できる。

[0012] さらに本発明によれば、界面活性剤を実質的に含まずとも、十分な乳化安定性を発揮しつつ、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、紫外線防御効果に優れる水中油型乳化組成物を提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための好適な実施形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。また、本明細書において百分率は特に断りのない限り質量による表示である。また、各数値範囲（～）の上限値（以下）と下限値（以上）は、所望により、任意に組み合わせることができる。本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、XおよびYを含み、「X以上Y以下」を意味する。

[0014] <成分（A）：（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル）のエステル共重合体>

本発明に用いられる成分（A）のエステル共重合体は、（メタ）アクリル酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルのエステル、及び（メタ）アクリル酸またはそれらの単純エステルの中から選ばれた1種以上のモノマーから

なる共重合体である。

[0015] 前記成分（Ａ）は、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される単量体（ａ）と、（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルからなる単量体（ｂ）と、を共重合することにより得られる。結合様式としては、特に制限されず、ブロック結合、ランダム結合等、いずれであってもよい。また、他の単量体を含有していても良く、架橋構造を有していても良い。他の単量体を含む場合は、他の単量体は、全単量体に対して１０モル％未満（下限０モル％）が好ましく、５モル％以下（下限０モル％）がより好ましく、１モル％以下（下限０モル％）がさらに好ましい。ここで、構成単位（ａ）、構成単位（ｂ）の含有量は、製造段階の単量体（ａ）、単量体（ｂ）の添加量と一致する。

[0016] 構成単位（ａ）と、構成単位（ｂ）との含有比は特に限定されず、例えば、モル比で、構成単位（ａ）：構成単位（ｂ）＝１：１００～１００：１である。

[0017] なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸のいずれをも含む表現である。

[0018] （メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数１～２２であり、より好ましくは炭素数１～１８であり、更に好ましくは１～８である。（メタ）アクリル酸アルキルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピルなどが挙げられる。

[0019] （メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルにおける、ポリオキシエチレンの付加モル数は、好ましくは１０～３０であり、より好ましくは１２～２５であり、さらに好ましくは２０～２５である。

[0020] （メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルにおける、アルキルエーテルのアルキル基は、好ましくは炭素数１２～２４であり、更に好ましくは炭素数１６～２２である。（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルとしては、具体的には、アクリル酸とポリオキシ

エチレン（20）ステアリルエーテルとのエステル、メタクリル酸とポリオキシエチレン（20）ステアリルエーテルとのエステル、アクリル酸とポリオキシエチレン（25）ベヘニルエーテルとのエステル、メタクリル酸とポリオキシエチレン（25）ベヘニルエーテルとのエステルがより好ましく、メタクリル酸とポリオキシエチレン（25）ベヘニルエーテルとのエステルがさらに好ましい。なお、括弧内の数値は、酸化エチレンの付加モル数を表す。

[0021] 成分（A）のエステル共重合体としては、より具体的には、アクリレーツ／メタクリル酸ポリオキシエチレン（20）セチルエーテル共重合体、アクリレーツ／メタクリル酸ポリオキシエチレン（20）ステアリルエーテル共重合体、アクリレーツ／メタクリル酸ポリオキシエチレン（25）ベヘニルエーテル共重合体などの（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸アルキルエステル／（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンアルキルエーテル共重合体などを例示することができる。なお、括弧内の数値は、酸化エチレンの付加モル数を表す。

[0022] 中でも、成分（A）としては、乳化安定性や塗布時のみずみずしい使用感の観点から、（アクリレーツ／メタクリル酸ステアレル）コポリマー、（アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス）コポリマーであることが好ましく、（アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス）コポリマーであることがより好ましく、（アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス－25）コポリマーであることがさらに好ましい。これらの市販品としては、アクリレーツ／メタクリル酸ポリオキシエチレン（20）ステアリルエーテル共重合体（（アクリレーツ／メタクリル酸ステアレス－20）コポリマー）は、例えば、商品名：アキュリン（登録商標）22（ローム・アンド・ハース社製）、アクリレーツ／メタクリル酸ポリオキシエチレン（25）ベヘニルエーテル共重合体（（アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス－25）コポリマー）は、例えば、商品名：アキュリン28（ローム・アンド・ハース社製）、商品名：NOVETHIX（登録商標）L－10（ルブリゾール社製）などを例示すること

ができる。

[0023] 成分（A）は通常塩基性物質で中和して用いることができる。この際、用いられる塩基性物質としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムなどの無機塩基；L-アルギニンなどの塩基性アミノ酸などが挙げられる。これらの塩基性物質は、成分（A）を中和するのに十分な量を添加すればよいが、塩基性物質の添加量は、成分（A）に対して、例えば、20～150質量%であることが好ましい。

[0024] 本発明の成分（A）の含有量は、特に限定されるものではないが、下限として0.01質量%（以下、単に%と略す）以上が好ましく、0.02%以上がより好ましく、0.04%以上がさらに好ましく、0.05%以上がさらにより好ましい。また、上限として0.5%以下が好ましく、0.3%以下がより好ましく、0.25%以下がさらに好ましく、0.2%以下がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0025] 本発明の成分（A）の含有量は、特に限定されるものではないが、0.01～0.5%が好ましく、0.02～0.3%がより好ましく、0.04～0.25%がさらに好ましく、0.05～0.2%がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0026] <成分（B）：（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー>

本発明に用いられる成分（B）は、アクリル酸ヒドロキシエチルとアクリロイルジメチルタウリン酸のナトリウム塩からなる共重合体である。（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマーの市販品としては、例えば、SIMULGEL FL（SEPPIC社製）

等が挙げられる。

[0027] 本発明の成分（B）の含有量は、特に限定されるものではないが、下限として0.2%以上が好ましく、0.24%以上がより好ましく、0.25%以上がさらに好ましく、0.3%以上がさらにより好ましい。また、上限として0.9%未満が好ましく、0.8%以下がより好ましく、0.7%以下がさらに好ましく、0.6%以下がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0028] 本発明の成分（B）の含有量は、特に限定されるものではないが、0.2%以上0.9%未満が好ましく、0.24～0.8%がより好ましく、0.25～0.7%がさらに好ましく、0.3～0.6%がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0029] 本発明において、成分（A）及び成分（B）の合計含有量（A）+（B）は、乳化安定性等の観点から、下限として0.2%以上であり、0.25%以上が好ましく、0.3%以上がより好ましく、0.35%以上がさらに好ましく、0.4%以上がさらにより好ましい。また、塗布時のみずみずしい使用感や耐久性の観点から、上限として0.9%以下であり、0.85%以下が好ましく、0.8%以下がより好ましく、0.7%以下がさらに好ましく、0.6%以下がさらにより好ましい。

[0030] 本発明において、成分（A）及び成分（B）の合計含有量（A）+（B）は、0.2～0.9%であり、0.25～0.85%が好ましく、0.3～0.8%がより好ましく、0.35～0.7%がさらに好ましく、0.4～0.6%がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0031] 本発明において、成分（A）に対する成分（B）の含有質量割合（B）／（A）は、塗布時のみずみずしい使用感や乳化安定性、耐久性の観点から、下限として1以上であり、2以上が好ましく、2.5以上がより好ましく、

3以上がさらに好ましい。また、乳化安定性等の観点から、上限として50以下であり、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、10以下がさらにより好ましい。

[0032] 本発明において、成分(A)に対する成分(B)の含有質量割合(B)/(A)は、1~50であり、2~40が好ましく、2.5~30がより好ましく、3~20がさらに好ましく、3~10がさらにより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性等により優れるためより好ましい。

[0033] <成分(C): 25℃で液状のエステル油>

本発明に用いられる成分(C)は、直鎖または分岐鎖の脂肪酸と、直鎖または分岐鎖の1価または多価アルコールからなるエステルである。ここで、25℃で液状とは、25℃、1気圧下において、B型粘度計(ローターNo. 2)で測定した時の粘度値が7000 mPa・s以下のものを指す。

[0034] 本発明の成分(C)は、25℃で液状のエステル油であれば、特に限定されるものではないが、例えば、動物油、植物油、合成油等の起源は問わず、ホホバ油、安息香酸アルキル(C12-C15)、2-エチルヘキサン酸セチル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソノナン酸イソトリデシル、オレイン酸エチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2、トリベヘン酸グリセリル、リンゴ酸ジイソステアリル、p-アミノ安息香酸エチルヘキシルジメチル、サリチル酸エチルヘキシル、コハク酸ジエチルヘキシル、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸エチルヘキシル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル-2、テトライソステアリン酸ポリグリセリル-2、ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル、セバシン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジブチル、炭酸ジカプリリル、酢

酸トコフェロール、オリーブ油、ヒマシ油、ミンク油、マカデミアンナッツ油、メドウフォーム油、ローズヒップ油、コメヌカ油、アボカド油等を例示することができる。

[0035] 本発明の成分（C）は、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の溶解性を高めるといった観点から、分子量が200～1000であることが好ましく、200～800であることがより好ましく、200～500であることがさらに好ましい。例えば、安息香酸アルキル（C12～C15）、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリスステアリン酸ポリグリセリル-2、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、リンゴ酸ジイソステアリル、セバシン酸ジイソプロピル、炭酸ジカプリリル、アジピン酸ジブチル、サリチル酸エチルヘキシル等が挙げられる。中でも、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の溶解性に優れ、固体紫外線吸収剤の析出の無さにおいてとりわけ優れた効果を発揮することから、安息香酸アルキル（C12～C15）、ジカプリル酸プロピレングリコールがより好ましい。成分（C）として、例えば、FINSOLV TN（Innospec Performance Chemicals Europe Limited社製）、ニッコール PDD（日本サーファクタント工業社製）等の市販品を用いることができる。これらは、必要に応じて1種または2種以上を用いることができる。

[0036] 本発明において成分（C）は、25℃で液状のエステル油であれば、特に限定されるものではないが、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の溶解性を高めるといった観点から、IOB値が0.1～0.5であることが好ましく、0.1～0.4であることがより好ましく、0.1～0.3であることがさらに好ましい。IOB値とは、有機化合物の極性の度合いを、無機性（inorganic）と有機性（organic）のバランスで

示す指標であり、 $IOB$  値＝無機性値／有機性値として表され、この値が大きい化合物ほど、より親水性の化合物、値が小さいほど親油性の化合物と言える。

[0037] 本発明の成分（C）の含有量は、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性や紫外線防御効果の観点から、下限として15%以上であり、17%以上が好ましく、19%以上がより好ましい。塗布時のみずみずしい使用感や耐久性、乳化安定性等の観点から、上限として35%以下であり、33%以下が好ましく、30%以下がより好ましい。

[0038] 本発明の成分（C）の含有量は、15～35%であり、17～33%が好ましく、19～30%がより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、乳化安定性、耐久性、紫外線防御効果により優れるため好ましい。

[0039] <成分（D）：疎水化处理金属酸化物>

本発明に用いられる成分（D）は、疎水化处理剤を用いて金属酸化物の表面を被覆処理することにより、油相中への分散性を向上させるものである。

[0040] 本発明の金属酸化物は、UVB～UVA（290～400nm）の広範囲の紫外線を吸収、散乱、反射、消光等することにより紫外線を遮断する金属酸化物であり、化粧品、医薬部外品、医薬品等に通常用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、市場での入手のし易さから、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄、及び酸化クロムからなる群から選択される1種以上を好ましく挙げることができる。前記金属酸化物は、特に限定されないが、紫外線防御効果等の観点から、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムからなる群から選択される1種以上であることが好ましい。また、前記金属酸化物は+2価以上の微量元素を含有させることができ、鉄、ジルコニウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、イットリウム等の金属を、単独又は2種以上を適宜組み合わせ、前記金属酸化物に含有させることができる。

[0041] 前記金属酸化物の粒子径は、特に限定されないが、紫外線防御効果等の観

点から、平均粒子径が $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $3\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $5\text{ nm}\sim 50\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

なお、本発明において、平均粒子径は透過型電子顕微鏡画像の画像解析法による平均粒子として測定することができる。

スライド硝子上で試料約 $10\text{ mg}$ を1-プロパノールで練りよく分散させ、分散物を得る。分散物を引き延ばし薄膜状の試料を得る。試料の薄膜を、支持膜をはった透過型電子顕微鏡（TEM）測定用メッシュにのせる。メッシュ（乾燥塗膜）を透過型電子顕微鏡装置（S-4800、株式会社日立ハイテクノロジーズ）にセットし観察し、個々の粒子が映る乾燥塗布膜の画像を得る。この乾燥塗膜面像の画像を画像解析式粒度分布測定装置（Mac-View、株式会社マウンテック）にて測定粒子数各1000個画像処理を行い粒子径の測定を行う。これにより、透過型電子顕微鏡（TEM）画像の画像解析により、試料（粉体）の平均粒子径 $D_{50}$ を得ることができる。

[0042] 前記金属酸化物の形状としては、特に限定されないが、例えば、粒状、球状、板状、紡錘状、樹枝状、バルーン状等が挙げられ、紫外線防御効果等の観点から、粒状、球状、板状、紡錘状であることが好ましい。

[0043] 前記金属酸化物は、特に限定されないが、酸化亜鉛としては、例えば、FINEX-25、FINEX-50、FINEX-75（堺化学社製）、MZ300シリーズ、MZ500シリーズ、MZ700シリーズ（テイカ社製）、ZnO-350（住友大阪セメント社製）などが市販されている。酸化チタンとしては、TTO-55シリーズ、TTO-51シリーズ（石原産業社製）、JRシリーズ、JAシリーズ（テイカ社製）などが市販されている。また、酸化セリウムとしては、ニッキ社又はセイミケミカル社から販売される高純度セリウムが挙げられる。

[0044] 成分（D）の疎水化処理剤としては、化粧料、医薬部外品、医薬品等に通常用いられるものであれば、特に限定されないが、例えば、シリコーン処理剤、フッ素処理剤、有機チタネート処理剤、脂肪酸処理剤、レシチン処理剤

、アミノ酸処理剤、アシル化アミノ酸処理剤などが挙げられる。これらの中でも、乳化安定性等の点から、シリコーン処理剤、有機チタネート処理剤、脂肪酸処理剤及びアシル化アミノ酸処理剤から選択される１種以上が好ましく、さらにシリコーン処理剤、有機チタネート処理剤及びアシル化アミノ酸処理剤から選択される１種以上が特に好ましい。

[0045] シリコーン処理剤としては、低重合度ジメチルポリシロキサン、高重合度ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の鎖状シリコーン類、アミノ変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン等の変性シリコーン類、トリメチルシロキシケイ酸やアクリルシリコーングラフト共重合体等のシリコーン樹脂類、シリコーンゴム類、部分又は全架橋オルガノポリシロキサン類、シリル化剤類、シランカップリング剤類等が挙げられ、これらからなる群から選択される１種以上を用いることができる。

[0046] シランカップリング剤としては、特に限定されないが、トリアルコキシアシルアルキルシランが好ましい。トリアルコキシアシルアルキルシランは、ケイ素原子に三つのアルコキシ基と一つのアルキル基が結合した化合物であり、該アルコキシ基が粉体表面の水酸基等と反応することにより、粉体表面を化学的に修飾する化合物である。該トリアルコキシアシルアルキルシランにおける、アルコキシ基は、炭素数１～３のアルコキシ基であるメトキシ、エトキシ、プロポキシ等が好ましい。また、該トリアルコキシアシルアルキルシランにおける、アルキル基は、炭素数６～１８のアルキル基であるヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基等が好ましい。このようなトリアルコキシアシルアルキルシランは、例えば、トリメトキシヘキシルシラン、トリメトキシオクチルシラン、トリメトキシデシルシラン、トリメトキシオクタデシルシラン、トリエトキシヘキシルシラン、トリエトキシオクチルシラン（OTS）、トリエトキシデシルシラン、トリエトキシオクタデシルシラン等が挙げられる。これらの中でも、乳化安定性の点から、トリメトキシオクチルシラン、及びトリエトキシオクチルシラン（OTS）からなる群から選択される１種以上がよ

り好ましい。

[0047] 有機チタネート処理剤としては、長鎖カルボン酸型、ピロリン酸型、亜リン酸型、アミノ酸型等のアルキルチタネート等が挙げられ、炭素数8～24のアルキル基を有するアルキルチタネートが好ましい。前記アルキルチタネートは、具体的には、長鎖カルボン酸型のアルキルチタネートとして、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート（ITT）、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられ、ピロリン酸型アルキルチタネートとして、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2－ジアリルオキシメチルー1－ブチル）ビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート等が挙げられ、亜リン酸型アルキルチタネートとして、イソプロピルトリ（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられ、アミノ酸型アルキルチタネートとして、イソプロピルトリ（N－アミドエチル・アミノエチル）チタネート等が挙げられる。

[0048] 脂肪酸処理剤としては、脂肪酸やその金属塩等が挙げられ、その中でも、成分（D）の再分散性等の点から、脂肪酸の炭素数が12～18のものが好ましく、またそれらの塩としては、例えばカルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等が挙げられ、アルミニウム塩が好ましい。その中でもステアリン酸やその金属塩が特に好ましい。

[0049] アミノ酸処理剤としては、例えば、プロリン、ヒドロキシプロリン、アラニン、グリシン、サルコシン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられ、これらの塩が含まれる。

[0050] アシル化アミノ酸処理剤としては特に制限されないが、アシル基を構成する脂肪酸が炭素数6～23の脂肪酸が好ましく、炭素数8～20の脂肪酸が

より好ましく、なかでも、ステアロイルグルタミン酸、ラウロイルアスパラギン酸、ジラウロイルグルタミン酸リシン、ラウロイルリジンが特に好ましい。

[0051] 成分（D）の疎水化処理として、乳化安定性、塗布時のみずみずしい使用感、耐久性、紫外線防御効果の観点から、メチルポリシロキサン（ジメチコン）処理、トリエトキシオクチルシラン（OTS）処理、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート（ITT）処理、ステアリン酸処理、ラウロイルリジン処理から選択される１種以上が好ましい。

[0052] 成分（D）における疎水化処理の方法は特に制限はなく、通常公知の方法で製造できる。例えば、溶媒に疎水化処理剤と処理を施される粉体粒子を添加し、ボールミル等で攪拌処理した後、必要に応じて乾燥し、水洗、濾過を繰返し、夾雑物を除去した後、乾燥、粉砕することにより、目的の疎水化処理粉体を得ることができる。また、表面処理剤である数種類の化合物を同時に表面処理することもでき、何れか一つの化合物で予め表面処理をしてから、更に他の化合物を表面処理することもできる。金属酸化物に対する疎水化処理剤の処理量は特に限定されるものではないが、乳化安定性や塗布時のみずみずしい使用感、耐久性や紫外線防御効果の観点から、５～４０％が好ましく、１０～３５％がより好ましい。

[0053] 本発明の成分（D）の含有量は、耐久性や紫外線防御効果の観点から、下限として９％以上であり、１０％以上が好ましく、１２％以上がより好ましい。また、塗布時のみずみずしい使用感や乳化安定性等の観点から、上限として２０％以下であり、１９％以下が好ましく、１８％以下がより好ましい。

[0054] 本発明の成分（D）の含有量は、９～２０％であり、１０～１９％が好ましく、１２～１８％がより好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、耐久性、紫外線防御効果により優れるため好ましい。

[0055] ＜成分（E）：２５℃で固体の紫外線吸収剤＞

本発明に用いられる成分（E）は、化粧品、医薬部外品、医薬品等に含有され得るものであれば良く、水に不溶性で油に易溶性の紫外線吸収剤から選択することが好ましい。ここで、25℃で固体とは、25℃において流動性を有さないものである。

[0056] 成分（E）として、例えば、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、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、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、ドロメトリゾールトリシロキサン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等を挙げることができる。本発明においては、耐久性や紫外線防御効果の観点から、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エステル、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、及びドロメトリゾールトリシロキサンからなる群から選択される1種以上がより好ましい。さらに、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エステル、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、及びドロメトリゾールトリシロキサンからなる群から選択される2種以上であることがさらに好ましく、3種以上であることがさらに好ましい。前記2種以上又は3種以上の組合せは、特に限定されるものではないが、3種以上の組合せにおいて、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エステル、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}

－6－（4－メトキシフェニル）－1，3，5－トリアジン、及び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－トリアジンの組合せ、又は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エステル、2，4－ビス〔〔4－（2－エチルヘキシルオキシ）－2－ヒドロキシ〕－フェニル〕－6－（4－メトキシフェニル）－1，3，5－トリアジン、及びドロメトリゾールトリシロキサンの組合せが特に好ましい。

ここで、成分（E）は、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エステルとしてユビナールA p l u s（B A S F社製）、2，4－ビス〔〔4－（2－エチルヘキシルオキシ）－2－ヒドロキシ〕－フェニル〕－6－（4－メトキシフェニル）－1，3，5－トリアジンとして、チノソーブS（B A S F社製）、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－トリアジンとして、ユビナールT－150（B A S F社製）、4－t e r t－ブチル－4’－メトキシジベンゾイルメタンとして、パルソール1789（D S M社製）等の市販品を用いることができる。

[0057] 本発明の成分（E）の含有量は、特に限定されるものではないが、紫外線防御効果等の観点から、下限として1％以上が好ましく、2％以上がより好ましく、4％以上がさらに好ましい。また、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、乳化安定性、塗布時のみずみずしい使用感の観点から、上限として20％以下が好ましく、10％以下がより好ましく、8％以下がさらに好ましい。

[0058] 本発明の成分（E）の含有量は、特に限定されるものではないが、1～20％が好ましく、2～10％がより好ましく、4～8％がさらに好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、乳化安定性、紫外線防御効果により優れるため好ましい。

[0059] <成分（F）：エタノール>

本発明においては、さらに成分（F）を含有することで、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性が好適に発揮される

ため、より好ましい。

[0060] 本発明の成分（F）の含有量は、特に限定されるものではないが、下限として1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましい。また、上限として15%以下が好ましく、12%以下がより好ましく、9%以下がさらに好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性により優れるため好ましい。

[0061] 本発明の成分（F）の含有量は、特に限定されるものではないが、1～15%が好ましく、3～12%がより好ましく、5～9%がさらに好ましい。この範囲とすることで、塗布時のみずみずしい使用感や固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性により優れるため好ましい。

[0062] さらに、本発明においては、メトキシケイヒ酸エチルヘキシル（パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル）を実質的に含有せずとも紫外線防御効果に優れる水中油型乳化組成物とすることができる。本発明においては、消費者の嗜好性等の観点から、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有しないことがより好ましい。ここで、本発明においてメトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有しないとは、水中油型乳化組成物中に1%以下を意味しており、0.5%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、0%（含有しないこと）がさらに好ましい。

[0063] さらに、本発明においては、塗布時のみずみずしい使用感や耐久性等がより好適に発揮されるという観点から、界面活性剤を実質的に含有しないことが好ましい。界面活性剤としては、化粧品一般に用いられている界面活性剤であればよく、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、本発明においては、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を実質的に含有しないことがより好ましい。ここで、本発明において界面活性剤を実質的に含有しないとは、水中油型乳化組成物中に、0.5%以下を意味しており、0.2%以下がより好ましく、0.1%以下がさらに好ましい。

[0064] 本発明の水中油型乳化組成物には、上記成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、通常、化粧品、医薬部外品、医薬品等の使用される成分、水、界面活性剤、成分（C）以外の油剤、ゲル化剤、成分（D）以外の粉体、成分（F）以外のアルコール類、成分（A）及び（B）以外の水溶性高分子、皮膜形成剤、樹脂、保湿剤、抗菌剤、香料、消臭剤、塩類、キレート剤、成分（E）以外の紫外線吸収剤、pH調整剤、清涼剤、植物抽出物、ビタミン類、アミノ酸等の美容成分等を含有できる。

[0065] 本発明における水中油型乳化組成物は、水を含有し得るが、化粧品、医薬部外品、医薬品等に含有され得るものであれば良く、特に制限されない。水としては、精製水、温泉水、深層水、あるいは植物の水蒸気蒸留水でもよく、必要に応じて1種以上を適宜選択して用いることができる。また含有量は、特に限定されず、適宜、他の成分量に応じて含有することができるが、水中油型乳化組成物中の概ね30～70%で含有することができる。

[0066] 本発明の水中油型乳化組成物の性状としては、液状、ゲル状、乳液状、クリーム状、半固形状、固形状、ムース状等の種々の形態にて実施することが可能であり、中でも、ゲル状とすることが本発明の効果をj得る上で好ましい。ここで、ゲル状とは、30℃におけるブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定された粘度が、10,000 mPa・s以下のものであり、好ましくは9,000 mPa・s以下、より好ましくは8,000 mPa・s以下である。下限として、5,000 mPa・s以上であり、好ましくは6,000 mPa・s以上である。

その範囲としては、30℃において、5,000～10,000 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは6,000～9,000 mPa・sであり、さらに好ましくは6,000～8,000 mPa・sである。

[0067] 本発明の水中油型乳化組成物は、最終形態の製剤としてそのまま用いてもよいし、当該組成物を他の成分として混合して最終形態の製剤としてもよい。ここで、最終形態の製剤としては、化粧料の製剤が挙げられ、具体的には、乳液、クリーム、美容液、リップクリーム、日焼け止め料などのスキンケア

ア化粧品、ファンデーション、メイクアップ下地、ほほ紅、アイシャドウ、口紅、リップグロス等のメイクアップ化粧品、ヘアリンス、ヘアクリーム、整髪料等の頭皮又は毛髪用の化粧品等、種々の化粧品にて実施することができる。本発明においては、本発明の効果をより効果的に実感できるという観点から、日焼け止め用途に用いる化粧品であることが好ましい。ここで、日焼け止め用途として、日焼け止め料（化粧水、クリーム、乳液、美容液等）、下地、ファンデーション等の紫外線防御効果を発揮するものであれば適用可能である。また、その使用方法は、手や指、コットンで使用方法、不織布等に含浸させて使用方法、噴霧剤、エアゾール剤として使用方法等が挙げられる。

[0068] 前記化粧品中に含まれる本発明の水中油型乳化組成物の含有量は、特に限定されるものではないが、20～100%であることが好ましい。

[0069] （製造方法）

本発明の水中油型乳化組成物の製造方法としては、通常公知の方法で製造可能であり、製造機器としては、一般のディスパーションのような分散・乳化機器であればいずれでもよい。例えば、成分（A）と成分（B）をディスパーションにて混合して加熱し、そこへ加熱溶解した成分（C）、成分（D）及び成分（E）を加えてディスパーションで均一に混合し、冷却したのちに成分（F）を加えて均一に混合することで得ることができる。

[0070] また、本発明は、以下の構成を採用することも可能である。

<1>

次の成分（A）～（E）；

（A）（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル）のエステル共重合体

（B）（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー

（C）25℃で液状のエステル油 15～35質量%

(D) 疎水化処理金属酸化物 9～20質量%

(E) 25℃で固体の紫外線吸収剤

を含有し、前記成分(A)及び前記成分(B)の合計含有量(A)+(B)が、0.2～0.9質量%であり、  
前記成分(A)に対する前記成分(B)の含有質量割合(B)/(A)が1～50である水中油型乳化組成物である。

〈2〉

前記水中油型乳化組成物が、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有しない、〈1〉に記載の水中油型乳化組成物である。

〈3〉

前記成分(A)が(アクリレーツ/メタクリル酸ベヘネス)コポリマーである、〈1〉又は〈2〉に記載の水中油型乳化組成物である。

〈4〉

前記成分(E)が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、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、及び2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンからなる群から選択される1種又は2種以上である、〈1〉～〈3〉のいずれか1つに記載の水中油型乳化組成物である。

〈5〉

さらに、成分(F)エタノールを含有する、〈1〉～〈4〉のいずれか1つに記載の水中油型乳化組成物である。

〈6〉

前記水中油型乳化組成物が、界面活性剤を実質的に含有しない、〈1〉～

〈5〉のいずれか1つに記載の水中油型乳化組成物である。

〈7〉

30℃における粘度が5,000～10,000 mPa・sである、〈1〉～〈6〉のいずれか1つに記載の水中油型乳化組成物である。

〈8〉

前記水中油型乳化組成物が、日焼け止め用途に用いる化粧料である、〈1〉～〈7〉のいずれか1つに記載の水中油型乳化組成物である。

### 実施例

[0071] 以下、実施例等に基づいて本技術をさらに詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例等は、本技術の代表的な実施例等の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

[0072] [実施例1～16及び比較例1～13：日焼け止め料（水中油型）]

表1及び2に示す組成および下記製造方法にて日焼け止め料を調製した。得られた日焼け止め料について、（a）塗布時のみずみずしい使用感、（b）固体紫外線吸収剤の析出の無さ（5℃／1M）、（c）乳化安定性、（d）耐久性、（e）紫外線防御効果を下記の方法により評価し、結果と併せて表1～2に示した。

[0073]

[表1]

| No   | 区分    | 成分名                                                                  | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 質量%  |
|------|-------|----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      |       |                                                                      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |      |
| 1    | A     | (アクリレーツ)メタクリル酸ヘネス-26)コポリマー                                           | 0.08 | 0.14 | 0.05 | 0.01 | 0.24 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| 2    | B     | (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー                                | 0.4  | 0.7  | 0.25 | 0.47 | 0.24 | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  |
| 3    | 高分子比較 | (アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー                                      | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| 4    | C     | 安価型酸アルキル(C12-Q15) (IOB値:0.18,分子量:2804)                               | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | —    | 35   | 15   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   |
| 5    |       | ジカブリン糊プロピレングリコール (IOB値:0.26,分子量:384.6)                               | —    | —    | —    | —    | —    | 23   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| 6    | D     | OTS-ジメチコン処理酸化亜鉛                                                      | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 9    | 20   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| 7    | D比較   | 酸化亜鉛                                                                 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| 8    | E     | ジエチルアルミヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル                                            | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | —    | —    | 0.25 | 2.5  |
| 9    |       | 2,4-ビス[(4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-7-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | —    | —    | 0.5  | 5    |
| 10   |       | 2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル]-1,3,5-トリアジン                     | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | —    | —    | 0.25 | 2.5  |
| 11   |       | ドロマトリゾールトリシロキサン                                                      | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| 12   | F     | エタノール                                                                | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    |
| 13   |       | 精製水                                                                  | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   | 質量   |
| 評価項目 |       | 成分(C)の含有量                                                            | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 35   | 15   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   | 23   |
|      |       | 成分(D)の含有量                                                            | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 9    | 20   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
|      |       | 合計含有量(A)+(B)                                                         | 0.48 | 0.84 | 0.30 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
|      |       | 含有量割合(B)/(A)                                                         | 5    | 5    | 5    | 47   | 1    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
|      |       | (a)塗布時のみずみずしい使用感                                                     | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
|      |       | (a1)粘度                                                               | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    |
|      |       | (a2)平均動摩擦係数                                                          | A    | B    | A    | B    | B    | B    | B    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | A    | B    |
|      |       | (b)固体紫外線吸収剤の析出の無さ(5℃/1M)                                             | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
|      |       | (c)乳化安定性                                                             | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
|      |       | (d)耐久性                                                               | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
|      |       | (e)紫外線防御効果                                                           | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |

[0074]



注2：SIMULGEL FL（SEPPIC社製）

注3：SIMULGEL EG QD（SEPPIC社製）

注4：酸化亜鉛はMZ-500（テイカ社製）を用い、OTS処理量は、酸化亜鉛の質量に対して10%、ジメチコン処理量は10%とした。

注5：MZ-500（平均粒子径：25nm）（テイカ社製）

注6：ユビナール A PLUS GRANULAR（BASF社製）

注7：TINOSORB S（BASF社製）

注8：UVINUL T150（日光ケミカルズ社製）

注9：ドロメトリゾールトリシロキサン（日本ロレアル社製）

[0075] （製造方法）

A：成分4・5の一部と6・7を混合し、3本ロールミルで分散処理する。

B：成分4・5の残り及び成分8～11を70℃で均一に混合分散する。

C：AとBとを70℃で均一に分散する。

D：成分1～3及び成分13の一部を70℃で均一に分散する。

E：DにCを入れ、均一に分散する。

F：Eを室温に冷却する。

G：Fに成分12及び成分13の残りを加えて混合し、日焼け止め料（水中油型）を得た。

[0076] （評価方法：（a）塗布時のみずみずしい使用感）

「塗布時のみずみずしい使用感」とは、（a1）試料が一定以上の粘度を有し、（a2）伸び広げた際に試料と塗布体の間の摩擦（平均動摩擦係数）が小さいことと定義し判定した。

[0077] （a1）粘度

調製した各試料を1日30℃に静置し、ブルックフィールド型粘度計（英弘精機社製）を用いて測定した。各粘度は、ローターNo. 4を用い、測定時間6rpm、測定時間1minとした際の値を下記2段階評価基準にて評価した。

## [ 2 段階評価基準]

(粘度) : (評価)

5, 000 以上、10, 000 mPa・s 以下 : A

5, 000 mPa・s 未満 : B

## [0078] (a 2) 平均動摩擦係数

バイオスキムプレートに各試料を0.05g滴下し、動摩擦測定器 (TRI LAB社 TL201) で、100mm/sec、200gfで7cmの距離を120往復擦り、20回目～120回目のストロークの平均動摩擦係数を測定し、下記3段階評価基準にて評価した。

## [ 3 段階評価基準]

(平均動摩擦係数) : (評価)

0.5  $\mu$ K 以下 : A

0.5  $\mu$ K を超え、1  $\mu$ K 未満 : B

1  $\mu$ K 以上 : C

## [0079] 前記 (a 1) 及び (a 2) の評価結果から、下記3段階判定基準にて、塗布時のみずみずしい使用感を判定した。

## [ 3 段階判定基準]

(a 1 及び a 2 の評価結果) : (判定)

(a 1) 及び (a 2) とともに A 評価の場合 : ◎ (優)

(a 1) が A 評価及び (a 2) が B 評価の場合、又は : ○ (良)

(a 1) が B 評価及び (a 2) が A 評価の場合

(a 1) 及び (a 2) とともに B 評価の場合、又は : × (不可)

(a 2) が C 評価の場合

## [0080] (評価方法: (b) 固体紫外線吸収剤の析出の無さ (5℃/1M))

各試料を、ガラス製の規格瓶に入れ、5℃の恒温槽に1ヶ月間(1M)保管した。その後、各試料をガラス板上に取り出し、指で塗り広げた際の凝集物の有無を観察し、下記3段階判定基準にて判定した。

## [ 3 段階判定基準]

|                |          |
|----------------|----------|
| (評価)           | : (判定)   |
| 凝集物がほとんど確認されない | : ◎ (優)  |
| 凝集物が少し確認される    | : ○ (良)  |
| 凝集物が多く確認される    | : × (不可) |

[0081] (評価方法: (c) 乳化安定性)

各試料の製造直後の外観を観察し、下記3段階判定基準にて判定した。

[3段階判定基準]

|                    |          |
|--------------------|----------|
| (評価)               | : (判定)   |
| 分離がほとんどなく、キメが非常に良い | : ◎ (優)  |
| 分離がほとんどなく、キメが良い    | : ○ (良)  |
| 分離し、キメが悪い          | : × (不可) |

[0082] (評価方法: (d) 耐久性)

各試料を、PMMA板(Labsphere社製 HELIOPLATE HD6)に2mg/cm<sup>2</sup>塗布後、20分静置したサンプルについて、SPFアナライザー(Labsphere社製 UV-2000S)を用いたSPF測定を行い、水浴前SPF値を測定した。次に水浴を行った。水浴条件は、35℃、2Lの水を貯めた容器側面にサンプルを貼り付け、容器中の水を、パドルミキサを用いて300rpmで5分間、攪拌する条件で行った。水浴完了後、20分間の静置乾燥させた後に、前記SPFアナライザーを用いて、水浴後SPF値を測定した。得られた水浴前後でのSPF値の割合(水浴後SPF測定値)/(水浴前SPF測定値)を元に、耐久性を下記3段階評価基準にて評価し判定した。

また、前述した水を疑似汗に変更し、同条件にて汗に対する耐久性についても同様に評価し判定した。ここで、疑似汗としては、ISO(International Standard Organization)ISO 105-E04-2008Eに記載される組成の疑似汗(pH: 5.5)を調製し、使用した。なお、本発明においては、水に対する耐久性及び疑似汗に対する耐久性共に同等の結果が得られたため、耐久性としてまとめて判定

した。

[3段階判定基準]

(割合(水浴後SPF測定値) / (水浴前SPF測定値)) : (判定)

0.7以上 : ◎ (優)

0.5以上0.7未満 : ○ (良)

0.5未満 : × (不可)

[0083] (評価方法 : (e) 紫外線防御効果)

各試料を、PMMA板(Labsphere社製 HELIOPLATE HD6)に2mg/cm<sup>2</sup>塗布後、20分静置したサンプルについて、SPFアナライザー(Labsphere社製 UV-2000S)を用いたSPF測定を行い、上記プレート上を10点測定し、得た平均値を下記3段階判定基準にて判定した。

[3段階判定基準]

(評点の平均点) : (判定)

25以上 : ◎ (優)

20以上25未満 : ○ (良)

20未満 : × (不可)

[0084] 表1及び2の結果からも明らかなように、実施例1～16の日焼け止め料は、塗布時のみずみずしい使用感、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、乳化安定性、耐久性及び紫外線防御効果に優れていた。

一方、成分(A)と成分(B)の合計含有量(A)+(B)が0.9%を超える比較例1では、塗布時のみずみずしい使用感及び耐久性に劣る場合があった。

成分(A)と成分(B)の合計含有量(A)+(B)が0.2%未満である比較例2では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合があった。

成分(A)に対する成分(B)の含有質量割合(B)/(A)が50を超える比較例3では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を

評価することが不可能な場合があった。

成分（A）に対する成分（B）の含有質量割合（B）／（A）が1未満である比較例4では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合あった。

成分（A）及び成分（B）の代わりに、耐塩性水溶性高分子である（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマーを用いた比較例5では、塗布時のみずみずしい使用感及び耐久性に劣る場合があった。

成分（A）の代替として（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマーを用いた比較例6では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合があった。

成分（B）を含有しない比較例7では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合があった。

成分（B）の代替として（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマーを用いた比較例8では、塗布時のみずみずしい使用感及び耐久性に劣る場合があった。

成分（C）が15%未満の比較例9では、固体の紫外線吸収剤が析出し、塗布時のみずみずしい使用感、耐久性、紫外線防御効果に劣る場合があった。

成分（C）が35%を超える比較例10では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合があった。

成分（D）が9%未満の比較例11では、耐久性及び紫外線防御効果に劣る場合があった。

成分（D）が20%を超える比較例12では、製造途中で転相し、乳化安定性に劣り、その他の効果を評価することが不可能な場合があった。

成分（D）の代替として、疎水化処理を施していない金属酸化物を用いた比較例13では、塗布時のみずみずしい使用感及び耐久性に劣る場合があった。

[0085] 実施例17：クリーム（水中油型）

| (成分)                                                                                 | (質量%) |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. (アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス－25) コポリマー (成分 (A)) 注1                                          | 0.08  |
| 2. (アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー (成分 (B)) 注2                                | 0.4   |
| 3. OTS処理酸化亜鉛 (成分 (D)) 注10                                                            | 10    |
| 4. ポリヒドロキシステアリン酸 注11                                                                 | 0.2   |
| 5. トリラウレス－4リン酸 注12                                                                   | 0.1   |
| 6. N－ステアロイル－N－メチルタウリンNa 注13                                                          | 0.1   |
| 7. トリエタノールアミン                                                                        | 0.1   |
| 8. 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エステル (成分 (E)) 注6                                         | 2     |
| 9. 2,4－ビス { [4－(2－エチルヘキシルオキシ)－2－ヒドロキシ]－フェニル }－6－(4－メトキシフェニル)－1,3,5－トリアジン (成分 (E)) 注7 | 3     |
| 10. セバシン酸ジイソプロピル (成分 (C))                                                            | 7     |
| 11. 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 (成分 (E)) 注8                    | 2     |
| 12. 2－エチルヘキサン酸セチル (成分 (C))                                                           | 8     |
| 13. ジ(カプリル酸／カプリン酸)PG (成分 (C))                                                        | 8     |
| 14. 精製水                                                                              | 残量    |
| 15. シリカ 注14                                                                          | 2     |
| 16. エタノール (成分 (F))                                                                   | 7     |
| 17. ヒアルロン酸                                                                           | 0.15  |
| 18. トレハロース                                                                           | 0.05  |
| 19. カワラヨモギエキス                                                                        | 0.01  |

注10: MZX－508OTS (平均粒子径: 25nm) (テイカ社製)

注 1 1 : サラコス H S - 6 C ( 日清オイリオ社製 )

注 1 2 : H O S T A P H A T   K L 3 4 0 D   ( クラリアント・ジャパン社製 )

注 1 3 : ニッコール S M T ( 日本サーファクタント工業社製 )

注 1 4 : コスメシリカ C Q 4 ( 富士シリシア化学社製 )

[0086]      ( 製造方法 )

A : 成分 3 ~ 4 を混合し、3 本ロールミルで分散処理する。

B : A を成分 8 ~ 1 3 に 7 0 ° C で均一に分散する。

C : 成分 1、2、5、6、1 4 及び成分 1 7 ~ 1 9 を 7 0 ° C で均一に分散する。

D : C に成分 7 を加えて中和する。

E : D に B を入れ、均一に分散する。

F : E を室温に冷却し、成分 1 5、1 6 を入れて均一に分散することでクリーム ( 水中油型 ) を得た。

[0087]      実施例 1 7 のクリーム ( 水中油型 ) は、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、及び紫外線防御効果に優れていた。なお、成分 ( A ) 及び成分 ( B ) の合計含有量 ( A ) + ( B ) は、0. 4 8 % であり、成分 ( A ) に対する前記成分 ( B ) の含有質量割合 ( B ) / ( A ) は、5 であった。

[0088]      実施例 1 8 : リキッドファンデーション ( 水中油型 )

| ( 成分 )                 | ( 質量 % ) |
|------------------------|----------|
| 1. P E G - 1 0 水添ヒマシ油  | 0. 1     |
| 2. セスキオレイン酸ソルピタン       | 0. 1     |
| 3. シリカ処理赤酸化鉄    注 1 5  | 2        |
| 4. シリカ処理黄酸化鉄    注 1 6  | 2        |
| 5. シリカ処理黒酸化鉄    注 1 7  | 1        |
| 6. シリカ処理セリサイト          | 2        |
| 7. シリカ処理酸化チタン    注 1 8 | 3        |

|                                                                 |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------|
| 8. タルク                                                          | 2      |
| 9. O T S 処理酸化亜鉛 注 1 0 (成分 (D) )                                 | 1 0    |
| 1 0. ベヘニルアルコール                                                  | 0. 5   |
| 1 1. ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン                                        | 1      |
| 1 2. P E G - 1 0 ジメチコン                                          | 0. 2   |
| 1 3. 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エステル<br>(成分 (E) ) 注 6             | 2      |
| 1 4. ジメチコン (2 5 °C における動粘度 $6 \text{ mm}^2 / \text{s}$ )        | 3      |
| 1 5. メチルトリメチコン                                                  | 2      |
| 1 6. イソドデカン                                                     | 1      |
| 1 7. (ジメチコン／ビニルジメチコン) クロスポリマー<br>注 1 9                          | 2      |
| 1 8. セバシン酸エチルヘキシル (成分 (C) )                                     | 5      |
| 1 9. トリ (カプリル酸／カプリン酸) グリセリル (成分 (C) )                           | 5      |
| 2 0. アジピン酸ジブチル (成分 (C) )                                        | 5      |
| 2 1. サリチル酸エチルヘキシル (成分 (C) )                                     | 8      |
| 2 2. シクロメチコン                                                    | 5      |
| 2 3. 1, 3 - ブチレングリコール                                           | 1 5    |
| 2 4. 精製水                                                        | 残量     |
| 2 5. キサンタンガム                                                    | 0. 0 2 |
| 2 6. (アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネス - 2 5) コポリマー (成分<br>(A) ) 注 1           | 0. 0 8 |
| 2 7. (アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリン N a<br>) コポリマー (成分 (B) ) 注 2 | 0. 4   |
| 2 8. トリエタノールアミン                                                 | 0. 6   |
| 2 9. シリカ                                                        | 3      |
| 3 0. ジプロピレングリコール                                                | 2      |
| 3 1. エタノール (成分 (F) )                                            | 5      |

## 32. ヘパリン類似物質

0.1

注15：シンフォライトRW-TE（日輝触媒化成社製、シリカ10%）

注16：シンフォライトYW-TE（日輝触媒化成社製、シリカ10%）

注17：シンフォライトBW-TE（日輝触媒化成社製、シリカ10%）

注18：TiO<sub>2</sub> MP-1133（テイカ社製）のシリカ処理（表面処理3.0%）

注19：KSG-15（信越化学工業社製）

## [0089] （製造方法）

A：成分1～8を均一に三本ローラーで処理する。

B：成分9と成分18・19の一部を均一に三本ローラーで処理する。

C：成分10～17、成分18・19の残り、成分20～22を75℃に加温して均一に溶解する。

D：成分23～30を75℃に加温して均一に混合する。

E：AとDを混合して75℃に加温し、75℃に加温したBとCとを投入して、乳化する。

F：Eを50℃まで冷却する。

G：Fに成分31、32を加え、均一に混合する。

H：Gを35℃まで冷却し、容器に充填後、リキッドファンデーション（水中油型）を得る。

[0090] 実施例18のリキッドファンデーション（水中油型）は、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、及び紫外線防御効果に優れていた。なお、成分（A）及び成分（B）の合計含有量（A）+（B）は、0.48%であり、成分（A）に対する前記成分（B）の含有質量割合（B）／（A）は、5であった。

## [0091] 実施例19：下地（水中油型）

（成分）

（質量%）

1. 1, 3-ブチレングリコール

10

2. グリセリン

5

|                                                                                                  |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3. トリセテアレスー4リン酸                                                                                  | 0. 1  |
| 4. ポリソルベートー80                                                                                    | 0. 1  |
| 5. シリカ処理酸化チタン 注18                                                                                | 1     |
| 6. シリカ処理赤酸化鉄 注15                                                                                 | 0. 1  |
| 7. シリカ処理黄酸化鉄 注16                                                                                 | 0. 1  |
| 8. シリカ処理黒酸化鉄 注17                                                                                 | 0. 1  |
| 9. O T S処理酸化亜鉛 注10 (成分(D))                                                                       | 15    |
| 10. セトステアリルアルコール                                                                                 | 0. 3  |
| 11. セスキオレイン酸ソルピタン                                                                                | 0. 3  |
| 12. ジメチコン (25℃における動粘度10mm <sup>2</sup> /s)                                                       | 2     |
| 13. ドロメトリゾールトリシロキサン (成分(E)) 注9                                                                   | 3     |
| 14. ジカプリン酸ネオペンチルグリコール (成分(C))                                                                    | 5     |
| 15. 安息香酸アルキル (C12-15) (成分(C))                                                                    | 5     |
| 16. トリ (カプリル酸/カプリン酸) グリセリル (成分(C))                                                               | 5     |
| 17. 炭酸ジカプリリル (成分(C))                                                                             | 8     |
| 18. 2, 4-ビス [ {4- (2-エチルヘキシルオキシ) -2-ヒドロキシ} -フェニル] -6- (4-メトキシフェニル) - (1, 3, 5) -トリアジン (成分(E)) 注7 | 3     |
| 19. 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エステル (成分(E)) 注6                                                     | 3     |
| 20. (ジメチコン/ビニルジメチコン) クロスポリマー 注19                                                                 | 2     |
| 21. (アクリレーツ/メタクリル酸ベヘネス-25) コポリマー (成分(A)) 注1                                                      | 0. 08 |
| 22. (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー (成分(B)) 注2                                            | 0. 4  |
| 23. トリエタノールアミン                                                                                   | 0. 9  |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 24. 精製水             | 残量  |
| 25. アスコルビン酸 2-グルコシド | 0.3 |
| 26. 香料              | 0.1 |
| 27. セルロース           | 1   |
| 28. 中空シリカ           | 0.7 |
| 29. 酸化チタン被覆マイカ      | 1   |
| 30. フェノキシエタノール      | 0.1 |

[0092] (製造方法)

A：成分1～8を均一に三本ローラーで処理する。

B：成分9と成分16・17の一部とを均一に三本ローラーで処理する。

C：Aに成分21～30を加え75℃にて均一に混合する。

D：成分10～15、成分16・17の残り、及び成分18～20を75℃にて均一に混合する。

E：CにB及びDを加え、乳化する。

F：Eを40℃に冷却する。

G：Fを容器充填後、下地（水中油型）を得る。

[0093] 実施例19の下地（水中油型）は、塗布時のみずみずしい使用感、乳化安定性、固体紫外線吸収剤の析出の無さ、耐久性、及び紫外線防御効果に優れていた。なお、成分（A）及び成分（B）の合計含有量（A）＋（B）は、0.48％であり、成分（A）に対する前記成分（B）の含有質量割合（B）／（A）は、5であった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 次成分 (A) ~ (E) ;
- (A) (メタ) アクリル酸・(メタ) アクリル酸アルキルエステル及び(メタ) アクリル酸(ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル)のエステル共重合体
- (B) (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー
- (C) 25℃で液状のエステル油 15~35質量%
- (D) 疎水化処理金属酸化物 9~20質量%
- (E) 25℃で固体の紫外線吸収剤
- を含有し、前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の合計含有量 (A) + (B) が、0.2~0.9質量%であり、
- 前記成分 (A) に対する前記成分 (B) の含有質量割合 (B) / (A) が1~50である水中油型乳化組成物。
- [請求項2] 前記水中油型乳化組成物が、メトキシケイヒ酸エチルヘキシルを実質的に含有しない、請求項1に記載の水中油型乳化組成物。
- [請求項3] 前記成分 (A) が(アクリレート/メタクリル酸ベヘネス) コポリマーである、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。
- [請求項4] 前記成分 (E) が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、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-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、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、及び2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンからなる群から選択される1種又は2種以上である、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。

- [請求項5]           さらに、成分（F）エタノールを含有する、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。
- [請求項6]           前記水中油型乳化組成物が、界面活性剤を実質的に含有しない、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。
- [請求項7]           30℃における粘度が、5,000～10,000 mPa・sである、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。
- [請求項8]           前記水中油型乳化組成物が、日焼け止め用途に用いる化粧料である、請求項1又は2に記載の水中油型乳化組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044555

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**A61K 8/49**(2006.01)i; **A61K 8/06**(2006.01)i; **A61K 8/44**(2006.01)i; **A61K 8/81**(2006.01)i; **A61Q 1/02**(2006.01)i;  
**A61Q 17/04**(2006.01)i

FI: A61K8/49; A61K8/81; A61K8/44; A61K8/06; A61Q17/04; A61Q1/02

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)

A61K8/49; A61K8/06; A61K8/44; A61K8/81; A61Q1/02; 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 1971-2024  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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         | WO 2021/193854 A1 (KAO CORPORATION) 30 September 2021 (2021-09-30)                 | 1-8                   |
| A         | JP 2021-161048 A (KOSE CORP.) 11 October 2021 (2021-10-11)                         | 1-8                   |
| A         | WO 2021/241559 A1 (ROHTO PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 02 December 2021 (2021-12-02)   | 1-8                   |
| A         | JP 2021-11463 A (MANDOM CORP.) 04 February 2021 (2021-02-04)                       | 1-8                   |
| A         | WO 2018/062469 A1 (ROHTO PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05)      | 1-8                   |

☐ 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  
 “D” document cited by the applicant in the international application  
 “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

**01 March 2024**

Date of mailing of the international search report

**12 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/044555**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| WO                                        | 2021/193854 | A1 | 30 September 2021                    | KR 10-2022-0143740 A<br>CN 115397520 A |                                      |
| JP                                        | 2021-161048 | A  | 11 October 2021                      | (Family: none)                         |                                      |
| WO                                        | 2021/241559 | A1 | 02 December 2021                     | CN 115697292 A                         |                                      |
| JP                                        | 2021-11463  | A  | 04 February 2021                     | (Family: none)                         |                                      |
| WO                                        | 2018/062469 | A1 | 05 April 2018                        | (Family: none)                         |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
A61K 8/49(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i;  
A61Q 1/02(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i  
FI: A61K8/49; A61K8/81; A61K8/44; A61K8/06; A61Q17/04; A61Q1/02

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））  
A61K8/49; A61K8/06; A61K8/44; A61K8/81; A61Q1/02; 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 1971-2024年  
日本国実用新案登録公報 1996-2024年  
日本国登録実用新案公報 1994-2024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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2021/193854 A1（花王株式会社）30.09.2021（2021-09-30）    | 1-8            |
| A               | JP 2021-161048 A（株式会社コーセー）11.10.2021（2021-10-11）   | 1-8            |
| A               | WO 2021/241559 A1（ロート製薬株式会社）02.12.2021（2021-12-02） | 1-8            |
| A               | JP 2021-11463 A（株式会社マンダム）04.02.2021（2021-02-04）    | 1-8            |
| A               | WO 2018/062469 A1（ロート製薬株式会社）05.04.2018（2018-04-05） | 1-8            |

☐ 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、一般的技术水準を示すもの  
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献  
“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抵触するものではなく、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  
01.03.2024

国際調査報告の発送日  
12.03.2024

名称及びあて先  
日本国特許庁(ISA/JP)  
〒100-8915  
日本国  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）  
  
佐々木 典子 4D 6117  
  
電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044555

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献          | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|----------------------|-----|
| WO   | 2021/193854 | A1 | 30.09.2021 | KR 10-2022-0143740 A |     |
|      |             |    |            | CN 115397520 A       |     |
| JP   | 2021-161048 | A  | 11.10.2021 | (ファミリーなし)            |     |
| WO   | 2021/241559 | A1 | 02.12.2021 | CN 115697292 A       |     |
| JP   | 2021-11463  | A  | 04.02.2021 | (ファミリーなし)            |     |
| WO   | 2018/062469 | A1 | 05.04.2018 | (ファミリーなし)            |     |