

(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
2010年5月6日(06.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/050464 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/86 (2006.01) A61K 8/40 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068394

(22) 国際出願日: 2009年10月27日(27.10.2009)

(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 2008-282274 2008年10月31日(31.10.2008) JP
特願 2008-282275 2008年10月31日(31.10.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 資生堂(SHISEIDO COMPANY LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高倉 登美子(TAKAKURA Tomiko) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 黒沢 卓文(KUROSAWA Takafumi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 矢島 勲(YAJIMA Isao) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市

都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 藤山 希(FUJIYAMA Nozomi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 岩橋 祐司(IWAHASHI Yuji); 〒2210045 神奈川県横浜市神奈川区神奈川2-18-16 Kanagawa (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: O/W EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: O/W乳化組成物

(57) Abstract: An O/W emulsion composition having excellent ultraviolet light blocking properties, preparation stability and feeling of use, wherein an oily organic ultraviolet absorbent such as octocrylene and a solid organic ultraviolet absorbent are blended. The O/W emulsion composition contains the components (a)-(c) mentioned below, and an oil phase containing the component (a) has an average particle diameter of not more than 700 nm. (a) an organic ultraviolet absorbent containing (a1) octocrylene, which is in an oil form at 20°C (b) an organic ultraviolet absorbent selected from (b1) bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine and (b2) methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol, which is in a solid state at 20°C (c) a polyoxyethylene/polyoxyalkylene alkyl ether block polymer represented by general formula (1) or (2): $R_1O-(PO)_m-(EO)_n-H$ (1) (In the formula, R_1 represents a hydrocarbon group having 16-18 carbon atoms; PO represents an oxypropylene group; EO represents an oxyethylene group; PO and EO are added in blocks; and m and n respectively represent average mole numbers of added PO and EO and satisfy $70 > m > 4$, $70 > n > 10$ and $n > m$.) $R_2O-(AO)_p-(EO)_q-R_3$ (2) (In the formula, R_2 and R_3 may be the same or different and each represents a hydrocarbon group having 1-4 carbon atoms; AO represents an oxyalkylene group having 3-4 carbon atoms; EO represents an oxyethylene group; AO and EO are added in blocks; and p and q respectively represent average mole numbers of added AO and EO and satisfy $1 \leq p \leq 70$, $1 \leq q \leq 70$ and $0.2 < (q/(p+q)) < 0.8$.)

(57) 要約: 本発明は、オクトクリレンなどの油状有機紫外線吸収剤と固体有機紫外線吸収剤とを配合し、紫外線防御能、製剤安定性ならびに使用感に優れるO/W乳化組成物を提供する。本発明にかかる組成物は、下記成分(a)~(c)を含み、成分(a)を含有する油相の平均粒子径が700nm以下であるO/W乳化組成物である: (a) (a1) オクトクリレンを含む20°Cで油状の有機紫外線吸収剤; (b) (b1) 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、及び(b2) 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から選ばれる20°Cで固体の有機紫外線吸収剤; (c) 下記一般式(1)又は(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマー $R_1O-(PO)_m-(EO)_n-H$ (1) [R_1 は炭素数16~18の炭化水素基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基; POとEOとはブロック状に付加; m、nはそれぞれPO、EOの平均付加モル数で $70 > m > 4$ 、 $70 > n > 10$ 、 $n > m$] $R_2O-(AO)_p-(EO)_q-R_3$ (2) [R_2 、 R_3 は同一もしくは異なってもよく、それぞれ炭素数1~4の炭化水素基; AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基; EOはオキシエチレン基; AOとEOとはブロック状に付加; p、qはそれぞれAO、EOの平均付加モル数で $1 \leq p \leq 70$ 、 $1 \leq q \leq 70$ 、且つ $0.2 < (q/(p+q)) < 0.8$]

WO 2010/050464 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： O/W乳化組成物

関連出願

[0001] 本出願は、2008年10月31日付け出願の日本国特許出願2008-282274号及び2008-282275号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明は水中油型（O/W）乳化組成物、特に常温油状で油性の有機紫外線吸収剤と常温固体の有機紫外線吸収剤とを配合し、製剤安定性ならびに使用感に優れ、日焼け止め化粧料として好適なO/W乳化組成物に関する。

背景技術

[0003] 近年、紫外線による皮膚への影響が広く知られるようになり、また、美白に対するユーザーの意識向上などもあって、より高い紫外線防御能を発揮し、しかも使用感のよい化粧料が求められている。

O/W乳化組成物は、油分を配合しながらもみずみずしくさっぱりとした使用感が得られることから、乳液、クリームなどの基礎化粧料としてはもちろん、ファンデーションや日焼け止め化粧料などの製品においても汎用される。

[0004] 化粧料において、有機紫外線吸収剤や、微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛などの無機紫外線散乱剤を配合して紫外線防御能を付与することが広く行われている。しかし、微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛などの無機紫外線遮蔽性粉体を多量に配合してUV-B～UV-Aの広い領域にわたって高い紫外線防御能を付与しようとする、仕上がりが白っぽくなったり、きしみ感や粉っぽさを生じることがある。

[0005] 一方、有機紫外線吸収剤は一般に高極性油であるものが多く、これは上記のような白浮きやきしみ感、粉っぽさなどの問題を生じないが、べたつきが大きく、肌へ塗布した際にO/W乳化組成物のみずみずしい使用感が損なわ

れ、また、乳化安定性も低くなる傾向がある。特に、有機紫外線吸収剤としてオクトクリレンとメトキシケイ皮酸エチルヘキシルとを併用した場合には、優れた紫外線防御能が発揮されるものの、乳化安定性や使用感の高いO/W乳化組成物を得ることは困難であった。

[0006] また、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はUV-AからUV-Bまで広い領域で紫外線吸収能を有する非常に優れた有機紫外線吸収剤であるが、本質的に常温では結晶性の固体であり、これを油相中に溶解してO/W乳化組成物に配合すると経時的に析出してしまうという問題があった。

[0007] また、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は、本質的に水にも油分にも不溶性の固体有機紫外線吸収剤であり、通常化粧品などの製品中で微粒子粉末の状態で分散してその紫外線防御能を発揮する。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はUV-AからUV-Bまで広い領域で紫外線吸収能を有する非常に優れた有機紫外線吸収剤であるが、より高い紫外線防御能のために、他の紫外線吸収剤と組み合わせ使用することが望まれる。

[0008] しかしながら、常温で油状の有機紫外線吸収剤であるオクトクリレンを油相に含むO/W乳化組成物の水相に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を分散させると、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の微粒子粉末が水中で経時的に粗大化（凝集）して、紫外線防御能の低下や、ざらつきを生じるという問題があった。また、オクトクリレンは高極性で水中での安定な乳化が難しく、べたつきが大きいという問題もあった。

[0009] 特許文献1には、乳化剤を用いず、エチレン性不飽和モノマーの架橋ポリマーを用いて、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のような不溶性紫外線吸収剤微粒子をエマルジョンに配合し、経時的安定性や耐水性を改善することが提案されている。

しかし、このような方法でも使用感や製剤安定性において十分と言えるも

のではなかった。

- [0010] また、特許文献2には、（ポリアクリル酸／アクリル酸アルキル）コポリマー、あるいはHLB8以上の非イオン性界面活性剤及び／又は脂肪酸石鹼を乳化剤として用いて、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の微粒子を水相中に分散させたO／W乳化組成物が記載されている。

しかし、オクトクリレンを配合した場合の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微粒子の粗大化・析出抑制については検討されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2001-199857号公報
特許文献2：特開2004-107255号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は前記背景技術に鑑みなされたものであり、その目的はオクトクリレンなどの油状有機紫外線吸収剤と固体有機紫外線吸収剤とを併用し、紫外線防御能、製剤安定性、ならびにべたつきがなくみずみずしい使用感に優れたO／W乳化組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 前記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討を行った結果、油状有機紫外線吸収剤を含む油相の平均粒子径を特定成分を乳化剤として用いて一定以下の乳化粒子径とすることにより、前記課題が解決できることを見出した。

例えば、オクトクリレン及びメトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含む油相に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を溶解し、この油相を特定成分を乳化剤として用いて一定以下の乳化粒子径とする

ことにより、紫外線防御能や経時的な製剤安定性に優れ、べたつきがなくみずみずしい使用感のO/W乳化組成物が得られることを見出した。

また、特定成分を乳化剤としてオクトクリレンを含有する油相を一定以下の乳化粒子径とすれば、水相中に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の微粒子を分散させても、該微粒子の経時的な粗大化、凝集あるいは析出を生じず、また、油相の分離などもなく、製剤安定性が非常に高いO/W乳化組成物が得られること、このO/W乳化組成物はべたつきがなくみずみずしい使用感を有し、経時的な紫外線防御能の低下や使用感の悪化がないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明は、下記成分(a)～(c)を含み、成分(a)を含有する油相の平均粒子径が700nm以下であることを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

(a) 下記(a1)を含む20℃で油状の有機紫外線吸収剤：

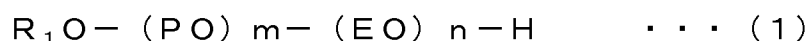
(a1) オクトクリレン

(b) 下記(b1)及び(b2)から選ばれる20℃で固体の有機紫外線吸収剤：

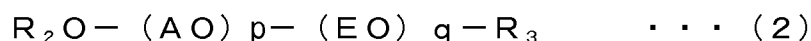
(b1) ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン

(b2) 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

(c) 下記一般式(1)又は(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマー：



[式中、 R_1 は炭素数16～18の炭化水素基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基である。POとEOとはブロック状に付加している。m、nはそれぞれPO、EOの平均付加モル数を意味し、 $70 > m > 4$ 、 $70 > n > 10$ 、 $n > m$ である。]



[式中、 R_2 、 R_3 は同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～4の炭化水素基、 AO は炭素数3～4のオキシアルキレン基、 EO はオキシエチレン基である。 AO と EO とはブロック状に付加している。 p 、 q はそれぞれ AO 、 EO の平均付加モル数を意味し、 $1 \leq p \leq 70$ 、 $1 \leq q \leq 70$ 、且つ $0.2 < (q / (p + q)) < 0.8$ である。]

[0015] また、本発明は、

成分(a)がさらに成分(a2)メトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含有し、

成分(b)が成分(b1)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を含むし、

成分(a)及び成分(b1)は油相中に溶解していることを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

[0016] また、本発明は、

成分(b)が成分(b2)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を含むし、

成分(b2)は水相中に分散していることを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

[0017] また、本発明は、成分(b2)として、アルキルポリグルコシドで微分散された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の水分散体を用いたことを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

また、本発明は、成分(b2)を0.5～10質量%含むことを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

[0018] また、本発明は、成分(a)がさらに成分(a2)メトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含有することを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

また、本発明は、成分(b)が、成分(b2)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に加えて、さらに成分(b1)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を含むし、

成分(b1)は油相中に溶解していることを特徴とするO/W乳化組成

物を提供する。

[0019] また、本発明は、有機紫外線吸収剤を合計で8質量%以上含むことを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

また、本発明は、成分(c)を0.3～3質量%含むことを特徴とするO/W乳化組成物を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載のO/W乳化組成物からなる日焼け止め化粧料を提供する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、本質的に常温で油状の有機紫外線吸収剤と、本質的に常温で固体の有機紫外線吸収剤とを配合し、紫外線防御能、製剤安定性ならびに使用感に優れ、日焼け止め化粧料として好適なO/W乳化組成物が得られる。

[0021] 例えば、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をオクトクリレン及びメトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含む油相に溶解し、この油相を特定の乳化剤を用いて一定以下の乳化粒子径にまで微細乳化することにより、広いUV領域において高い紫外線防御能を発揮し、製剤安定性や使用感にも優れるO/W乳化組成物を得ることができる。本組成物は有機紫外線吸収剤を高配合することが可能であり、日焼け止め化粧料などに非常に有用である。

[0022] また、オクトクリレンを含有する油相を特定の乳化剤を用いて一定以下の乳化粒子径にまで微細乳化したO/W乳化組成物の水相中に、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の微粒子を分散させることにより、製剤安定性や使用感にも優れるO/W乳化組成物を得ることができる。

本発明組成物は有機紫外線吸収剤を高配合することが可能であり、日焼け止め化粧料として非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0023] (a) 油状有機紫外線吸収剤

本発明に用いられる常温（約 20℃）で油状の有機紫外線吸収剤のうち、
（a1）オクトクリレン（化学名：2-エチルヘキシル 2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート）は、例えば「ユビヌル N539」（バスフ（BASF）社）、「パルソール 340」（DSMニュートリションジャパン（株）社）等として市販されているものを簡便に使用できる。

オクトクリレンの配合量は、目的に応じて適宜設定可能であるが、紫外線防御能や固体成分の溶解性などの点から、本発明の O/W 乳化組成物中においては 1 質量%以上、さらには 2 質量%以上、特に 3 質量%以上とすることが好ましい。一方、過剰に配合するとべたつきや油っぽさなどを生じて使用感が悪化するので、本発明の O/W 乳化組成物中においては 10 質量%以下、さらには 8 質量%以下、特に 6 質量%以下とすることが好ましい。

[0024] （a2）メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（オクチルメトキシシンナメート）は、常温で油状の紫外線吸収剤であり、例えば「パルソール MCX」（DSMニュートリションジャパン（株））等として市販されているものを簡便に使用できる。

メトキシケイ皮酸エチルヘキシルの配合量は、目的に応じて適宜設定可能であるが、紫外線防御能や固体成分の溶解性などの点から、本発明の O/W 乳化組成物中においては 1 質量%以上、さらには 2 質量%以上、特に 4 質量%以上とすることが好ましい。一方、過剰に配合するとべたつきや油っぽさなどを生じて使用感が悪化するので、本発明の O/W 乳化組成物中においては 7.5 質量%以下、さらには 7 質量%以下、特に 6 質量%以下とすることが好ましい。

[0025] なお、メトキシケイ皮酸エチルヘキシルも、オクトクリレンと同様に、後述する難溶性固体有機紫外線吸収剤（b2）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を凝集させる傾向があるが、本発明においてはオクトクリレンに加えてメトキシケイ皮酸エチルヘキシルを油相に配合しても、製剤安定性や使用感が良好な O/W 乳化組成物が得られる。

[0026] （b）固体有機紫外線吸収剤

本発明で用いられる常温（約 20℃）で固体の有機紫外線吸収剤のうち、
（b1）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
（化学名：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）は、「チノソープS」（チバスペシャリティケミカルズ（株）社）等として市販されているものを簡便に使用できる。

[0027] 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の配合量は、目的に応じて適宜設定可能であるが、紫外線防御能などの点から、本発明のO/W乳化組成物中において0.5質量%以上、さらには1質量%以上、特に1.5質量%以上とすることが好ましい。一方、過剰に配合すると経時的に結晶が析出しやすくなるので、本発明のO/W乳化組成物中においては5質量%以下、さらには4質量%以下、特に3質量%以下とすることが好ましい。

[0028] 本発明のO/W乳化組成物において、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は成分（a）を含む油相中に溶解している。

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は通常高極性油に溶解して用いられるが、オクトクリレンやメトキシケイ皮酸エチルヘキシルにも溶解可能である。本発明のO/W乳化組成物の油相に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を溶解して用いた場合には、その溶解性を安定に保持することが可能である。

[0029] （b2）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
（化学名：2, 2'-メチレンビス〔6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノール〕）としては、水相中に微細に分散された分散体を用いることができる。分散に好適な界面活性剤としては、 $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ 〔nは8～16の整数、xはグルコシド単位の平均重合度であり1.4～1.6の範囲である〕で示されるアルキルポリグルコシドが知られている（特許文献1、特表2000-501064号公報等）。例えば、水相中に300nm以下に微

粒子化された50%分散液の形態で「チノソープM」や「チノソープM1」（チバスペシャリティケミカルズ（株）社）として市販されており、これを簡便に使用することができる。

[0030] 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の配合量は、目的に応じて適宜設定可能であるが、紫外線防御能などの点から、本発明のO/W乳化組成物中においては乾燥質量で0.5質量%以上、さらには1質量%以上とすることが好ましい。一方、過剰に配合すると経時的な析出の懸念を生じやすくなるので、本発明のO/W乳化組成物中においては、10質量%以下、さらには6質量%以下、特に4質量%以下とすることが好ましい。

[0031] また、本発明のO/W乳化組成物において、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は水相中に微粒子粉末として偏在し、例えば、その80質量%以上、さらには90質量%以上が水相中に存在し、油相中にはほとんど存在しない。その分散粒径は通常1 μ m以下であり、好ましくは500nm以下である。分散粒径が大きくなると、紫外線防御能の低下さらには凝集などを生じる。

[0032] また、有機紫外線吸収剤の合計量は所望の紫外線防御能に応じて設定すればよいが、O/W乳化組成物中8質量%以上、さらには9質量%以上、特に10質量%以上であることが好ましい。本発明においては、油溶性有機紫外線吸収剤をこのように高配合した場合でも、製剤安定性や使用感に優れるO/W乳化組成物が得られる。上限は特に制限されないが、通常は30質量%以下、さらには25質量%以下である。

[0033] (c) ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマー

本発明では、成分(a)を含む油相の乳化剤として、下記一般式(1)又は(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマーの1種以上を用いることが好適である。本乳化剤を用いれば、成分(a)を含む油相が微細化・安定化されたO/W乳化組成物

を容易に製造することができる。該乳化剤で乳化される油相中には、成分（b 1）などの油溶性有機紫外線吸収剤や、その他の油性成分が含まれていてよい。

[0034] $R_1O-(PO)_m-(EO)_n-H \quad \cdots (1)$

[0035] 一般式（1）において、 R_1 は炭素数16～18の炭化水素基であり、好ましくは飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基である。例えば、パルミチル、ステアリル、イソステアリル、オレイル、リノリル等が挙げられる。

PO はオキシプロピレン基、 EO はオキシエチレン基である。

一般式（1）において、 PO 、 EO はブロック状に結合していなければならない。ランダム状に結合している場合には、製剤安定性が十分に得られない。なお、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの付加する順序は特に指定はない。またブロック状には2段ブロックのみならず、3段以上のブロックも含まれる。

m 、 n はそれぞれ PO 、 EO の平均付加モル数を意味し、 $70 > m > 4$ 、 $70 > n > 10$ 、 $n > m$ である。

[0036] 一般式（1）のブロックポリマーの分子量は、好ましくは800以上、さらに好ましくは1500以上である。分子量800未満では効果が低い。また分子量の上限は特に規定できないが、分子量が大きくなっていくにつれてたつき感が生じる傾向がある。

一般式（1）で示されるブロックポリマーとしては、例えば、ニッコールPBC44（日光ケミカルズ（株））などが挙げられる。

[0037] $R_2O-(AO)_p-(EO)_q-R_3 \quad \cdots (2)$

[0038] 一般式（2）において、 R_2 、 R_3 は同一もしくは異なってもよく、それぞれ炭素数1～4の炭化水素基であり、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素基である。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルが挙げられ、より好ましくはメチル、エチルである。

AO は炭素数3～4のオキシアルキレン基であり、オキシプロピル基、オ

キシブチル基が挙げられる。EOはオキシエチレン基である。

一般式(2)において、AO、EOはブロック状に結合している。ランダム状に結合している場合には、製剤安定性が十分に得られない。なお、エチレンオキシドおよびアルキレンオキシドの付加する順序は特に指定はない。またブロック状には2段ブロックのみならず、3段以上のブロックも含まれる。

p、qはそれぞれAO、EOの平均付加モル数を意味し、 $1 \leq p \leq 70$ 、 $1 \leq q \leq 70$ 、且つ $0.2 < (q / (p + q)) < 0.8$ である。

[0039] 一般式(2)のブロックポリマーの分子量は、好ましくは1000以上、さらに好ましくは3000以上である。分子量1000未満では効果が低い。また分子量の上限は特に規定できないが、分子量が大きくなっていくにつれべたつき感が生じる傾向がある。

一般式(2)のブロックポリマーは、公知の方法で製造することができる。例えば、水酸基を有している化合物にエチレンオキシドおよび炭素数3～4のアルキレンオキシドを付加重合した後、ハロゲン化アルキルをアルカリ触媒存在下にエーテル反応させることによって得ることができる(例えば、特開2004-83541号公報等)。

[0040] 一般式(2)のブロックポリマーとしては、具体的にはPOE(14)POP(7)ジメチルエーテル、POE(10)POP(10)ジメチルエーテル、POE(7)POP(12)ジメチルエーテル、POE(15)POP(5)ジメチルエーテル、POE(25)POP(25)ジメチルエーテル、POE(27)POP(14)ジメチルエーテル、POE(55)POP(28)ジメチルエーテル、POE(22)POP(40)ジメチルエーテル、POE(35)POP(40)ジメチルエーテル、POE(50)POP(40)ジメチルエーテル、POE(36)POP(41)ジメチルエーテル、POE(55)POP(30)ジメチルエーテル、POE(30)POP(34)ジメチルエーテル、POE(25)POP(30)ジメチルエーテル、POE(14)POB(7)ジメチルエーテル、POE(10)

POP (10) ジエチルエーテル、POE (10) POP (10) ジプロピルエーテル、POE (10) POP (10) ジブチルエーテル等が挙げられる。

なお、上記POE、POP、POBは、それぞれポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンの略であり、以下このように略して記載することがある。

[0041] これらブロックポリマーは、少量で成分 (a) を含む油相を微細・安定に乳化することができるので、界面活性剤によるべたつきを生じることなく安定なO/W乳化組成物を得ることができる。ただし、少なすぎると安定なO/W乳化組成物が得られないので、ブロックポリマーの配合量としては、組成物中0.3～3質量%、さらには0.3～2質量%、特に0.3～1質量%が好ましい。

[0042] O/W乳化組成物

本発明のO/W乳化組成物においては、油相の平均乳化粒子径を700nm以下にする。粒子径が700nmを超えると製剤安定性や使用感が悪くなる。

乳化方法は、油相を700nm以下にまで微細に乳化できる限り任意の方法を採用できる。例えば、高圧乳化法や、少量の水の存在下（あるいは非存在下）で多価アルコールなどの親水性溶媒を用いる微細乳化法（例えば特公昭57-29213号公報、特開2006-182724号公報など）などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

[0043] 成分 (b) として (b1) 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を用いる場合、本発明のO/W乳化組成物は、オクトクリレンとメトキシケイ皮酸エチルヘキシルと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とを含む平均粒子径700nm以下の油相粒子が連続相である水相中に分散し、油相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が溶解した均一相であることが好適である。

[0044] その製造方法は特に制限されないが、典型的には、(a 1) オクトクリレン、(a 2) メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、及び(b 1) 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を混合溶解した油相と、水相とを、(c) ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマーを用いて、乳化することにより得ることができる。特に問題のない限り、他の成分をその相溶性や親和性に応じて油相又は水相に配合してもよい。

[0045] また、成分(b)として(b 2) 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を用いる場合、本発明のO/W乳化組成物は、その連続相である水相中に、

- (i) オクトクリレンを含有する平均粒子径700nm以下の油相粒子と、
- (i i) 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の微粒子と、

がそれぞれ実質的に別々に分散しているものである。

[0046] その製造方法は特に制限されないが、典型的には、(a 1) オクトクリレンを含有する油相と、(b 2) 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の微粒子が分散した水相とを、(c) ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマーを用いて乳化することにより得ることができる。あるいは、(a 1) オクトクリレンを含有する油相を、(c) ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマーを用いて乳化してO/W乳化組成物とした後に、(b 2) 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水性分散液を添加することにより得ることもできる。特に問題のない限り、他の成分をその相溶性や親和性に応じて油相又は水相に配合してもよい。

[0047] 本発明のO/W乳化組成物においては、成分(a)を含む油相の平均乳化粒子径を700nm以下にする。粒子径が700nmを超えると使用感が悪くなり、また、製剤安定性の低下(経時的な油分の分離やクリーミングの発生等の他、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

分散微粒子の粗大化、凝集、析出など）を生じる。

- [0048] 本発明のO/W乳化組成物には、上記必須成分に加えて、本発明の効果に特に影響のない限り、化粧料に配合可能な他の成分を配合してよい。例えば、粉末成分、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、シリコーン、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、皮膜剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、多価アルコール、糖、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、水等を必要に応じて適宜配合することができる。
- [0049] 本発明のO/W乳化組成物には上記以外の有機紫外線吸収剤も配合可能である。配合可能な有機紫外線吸収剤としては、化粧料に通常使用される紫外線吸収剤が挙げられる。例えば、トリアジン系紫外線吸収剤（例えば、ビスレゾルシニルトリアジン等）；オクチルトリアゾン（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）；安息香酸系紫外線吸収剤（例えば、パラアミノ安息香酸（以下、PABAと略す）、PABAモノグリセリンエステル、N,N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル等）；アントラニル酸系紫外線吸収剤（例えば、ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等）；サリチル酸系紫外線吸収剤（例えば、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p-イソプロパノールフェニルサリシレート等）；桂皮酸系紫外線吸収剤（例えば、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、メチル-2,5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメ

ート、オクチル-p-メトキシシンナメート(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート)

、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメート等)；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-

ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-

メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等)；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；2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール；2,2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)

ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール；ジベンザラジン；ジアニソイルメタン；4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン；5-(3,3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン、4,4-ジアリールブタジェン等が挙げられる。

[0050] 本発明のO/W乳化組成物は、日焼け止め機能が望まれる各種化粧料に適用可能であり、乳液、クリーム、化粧下地料の他、ファンデーション、口紅などのメイクアップ化粧料にも適用可能である。

実施例

[0051] 以下、具体例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。配合量は特に記載のない限り質量%である。なお、本

発明で用いた評価方法は次の通り。

[0052] (平均乳化粒子径)

O/W乳化組成物の製造直後の乳化粒子の粒度分布をゼータサイザー (Zetasizer Nano ZS (シスメックス株式会社)) で測定した。

[0053] (使用感)

女性パネラー20名によって、製造直後の被験試料を顔部に手で塗布してもらい、塗布中のべたつきについてアンケートを行い、以下の基準で評価した。

○：べたつかないと答えたパネラーが16名以上。

△：べたつかないと答えたパネラーが6名以上、15名以下。

×：べたつかないと答えたパネラーが5名以下。

[0054] (乳化安定性)

被験試料を50℃で1ヵ月保存した後の外観を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

○：油浮きやクリーミングなどが無い。

△：油浮きやクリーミングなどがわずかにある。

×：油浮きやクリーミングがある。

[0055] (溶解安定性)

被験試料を0℃で1ヶ月保存した後の析出物を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

○：結晶や不溶物が析出しない。

△：結晶や不溶物が若干析出した。

×：結晶や不溶物が析出した。

[0056] (微粒子分散安定性)

被験試料を50℃で1ヶ月保存した後の析出物を肉眼で観察し、下記の基準で評価した。

○：結晶や不溶物が析出しない。

△：結晶や不溶物が若干析出した。

×：結晶や不溶物が析出した。

[0057] (紫外線防御能)

製造直後の被験試料の紫外線防御能をin vitro SPECTRO PHOTOMETER U-4100 (HITACHI) で測定し、下記の基準で評価した。

○：(310nmでの吸光度が基準サンプル(in vivo測定値SPF16)よりも高い

。

×：(310nmでの吸光度が基準サンプル(in vivo測定値SPF16)よりも低い

。

[0058] 試験例 1 油相粒子径

表 1 の組成で下記製法により (b 1) を配合した O/W 組成物を調製した

。

[0059]

[表1]

No.	成分	試験例 1-1	試験例 1-a
1	水	残余	残余
2	エタノール	6	6
3	オクトクリレン	5	5
4	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	5
5	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルアジン	2	2
6	ジプロピレングリコール	3	3
7	グリセリン	1	1
8	POE(20)POP(8)セチルエーテル	0.4	0.4
9	イソステアリン酸	0.2	0.2
10	カルボマーK	0.13	0.13
11	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30))コポリマー*	0.07	0.07
12	エデト酸三ナトリウム塩	0.02	0.02
13	BHT	0.004	0.004
14	フェノキシエタノール	0.3	0.3
15	メチルパラベン	0.15	0.15
	製法	製法 1-1 もしくは 製法 1-1'	製法 1-2
	平均乳化粒子径	614nm	2500nm
	使用感(塗布中のべたつき)	○	△
	乳化安定性(50°C × 1M)	○	×
	溶解安定性(0°C × 1M)	○	○

* PEMULEN TR-2:BF Goodrich

[0060] (製法)

製法 1-1 :

成分(1)の一部に、成分(3)～(5)と成分(8)を加熱混合し、高圧乳化機(APV社)で乳化する。この乳化物にその他の成分を添加混合し

て、目的とするO/W乳化組成物を得る。

製法 1-1' :

成分(6)、成分(7)、成分(1)の一部、成分(8)を混合し、これに成分(3)～(5)を混合溶解したものを添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物にその他の成分を添加混合して、目的とするO/W乳化組成物を得る。

[0061] 製法 1-2 :

成分(3)～(5)と成分(8)とを混合溶解し、これを成分(11)を成分(1)に溶解した溶液に添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物にその他の成分を添加混合して、目的とするO/W乳化組成物を得る。

[0062] 表1に示されるように、同じ組成であっても、試験例1-aのように乳化粒子径が700nmを超えていると、肌への塗布中にべたつき感があり、乳化安定性も不十分である。

[0063] 試験例 2 界面活性剤量

試験例1-1において、乳化剤であるブロックポリマー[POE(20)POP(8)セチルエーテル]の配合量を変えた以外は同様にして、O/W乳化組成物を調製した。

[0064] [表2]

成分	試験例 1-1	試験例 2-a	試験例 2-b
POE(20)POP(8)セチルエーテル	0.4	0.2	3.1
平均乳化粒子径	614nm	670nm	560nm
使用感(塗布中のべたつき)	○	○	×
乳化安定性(50℃×1M)	○	△	○
溶解安定性(0℃×1M)	○	○	○

[0065] 表2に示されるように、ブロックポリマーが少なすぎると乳化安定性が低下する傾向があり、過剰な使用は塗布中のべたつき感を生じる。

このようなことから、ブロックポリマーは本発明のO/W乳化組成物中0.3～3質量%、さらには0.3～2質量%、特に0.3～1質量%が好適である。

本発明によれば、上記表2のように、極少量の乳化剤（例えば1質量%以下）で多量の油溶性有機紫外線吸収剤（例えば8質量%以上）を安定に乳化し、紫外線防御能、製剤安定性ならびに使用感に優れたO/W乳化組成物を提供することが可能である。

[0066] 試験例3 界面活性剤の種類

試験例1-1において、乳化剤であるブロックポリマー〔POE（20）POP（8）セチルエーテル〕の種類を変えた以外は同様にして、O/W乳化組成物を調製した。

[0067]

[表3]

成分	試験例 1-1	試験例 3-1	試験例 3-2	試験例 3-a	試験例 3-b	試験例 3-c
POE(20)POP(8)セチルエーテル[HLB=12.5]	0.4	—	—	—	—	—
POE(50)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=17]	—	0.4	—	—	—	—
POE(35)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=12]	—	—	0.4	—	—	—
POE(30)ヘキシルエーテル[HLB=18]	—	—	—	0.4	—	—
イソステアリン酸 POE(60)グリセリル[HLB=18.3]	—	—	—	—	0.4	—
POE(60)硬化ヒマシ油[HLB=14.6]	—	—	—	—	—	0.4
POE(100)硬化ヒマシ油[HLB=16.5]	—	—	—	—	—	—
POE(30)フィトステロール[HLB=18]	—	—	—	—	—	—
POE(30)コレステロール[HLB=17]	—	—	—	—	—	—
POE(20)ソルビタンモノステアレート[HLB=14.9]	—	—	—	—	—	—
POE(20)ソルビタンモノラウレート[HLB=16.9]	—	—	—	—	—	—
平均乳化粒子径	614nm	604nm	690nm	1000nm	1500nm	2000nm
使用感(塗布中のべたつき)	○	○	○	△	△	△
乳化安定性(50℃×1M)	○	○	○	△	△	△
溶解安定性(0℃×1M)	○	○	○	○	○	○
成分	試験例 3-d	試験例 3-e	試験例 3-f	試験例 3-g	試験例 3-h	
POE(20)POP(8)セチルエーテル[HLB=12.5]	—	—	—	—	—	
POE(50)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=17]	—	—	—	—	—	
POE(35)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=12]	—	—	—	—	—	
POE(30)ヘキシルエーテル[HLB=18]	—	—	—	—	—	
イソステアリン酸 POE(60)グリセリル[HLB=18.3]	—	—	—	—	—	
POE(60)硬化ヒマシ油[HLB=14.6]	—	—	—	—	—	
POE(100)硬化ヒマシ油[HLB=16.5]	0.4	—	—	—	—	
POE(30)フィトステロール[HLB=18]	—	0.4	—	—	—	
POE(30)コレステロール[HLB=17]	—	—	0.4	—	—	
POE(20)ソルビタンモノステアレート[HLB=14.9]	—	—	—	0.4	—	
POE(20)ソルビタンモノラウレート[HLB=16.9]	—	—	—	—	0.4	
平均乳化粒子径	1500nm	1000nm	1100nm	3100nm	3000nm	
使用感(塗布中のべたつき)	△	△	△	×	×	
乳化安定性(50℃×1M)	△	△	△	×	×	
溶解安定性(0℃×1M)	○	○	○	○	○	

[0068] 表3に示されるように、一般式(1)や(2)のブロックポリマーは成分(a)を含む油相を700nm以下にまで容易に乳化でき、製剤安定性、使用感に優れるO/W乳化組成物が得られたが、他の非イオン性界面活性剤では、同程度のHLBであっても、このようなO/W乳化組成物を得ることは困難であった。

[0069] 試験例4 有機紫外線吸収剤量

試験例 1 - 1 において、有機紫外線吸収剤の配合量を変えた以外は同様にして O/W 乳化組成物を調製した。

[0070] [表4]

成分	試験例 4-a*	試験例 4-b*	試験例 4-c*	試験例 4-d	試験例 4-e	試験例 4-f
オクトクリレン	11	5	5	0.5	4	5
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	5	8	5	4	0.5
ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	2	6	2	2	0.2	2
平均乳化粒子径	683nm	612nm	630nm	500nm	622nm	511nm
使用感(塗布中のべたつき)	△	△	△	○	○	○
乳化安定性(50°C × 1M)	×	×	×	○	○	○
溶解安定性(0°C × 1M)	○	×	○	×	○	×
紫外線防御能	○	○	○	×	×	×

* POE(20)POP(8)セチルエーテルの配合量は1質量%。

[0071] 試験例 4 - a ~ 4 - c のように、有機紫外線吸収剤を過剰に配合するとべたつきや、乳化安定性の低下を生じる。また、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を過剰に配合した場合には、経時的な析出も生じることがある。

このようなことから、O/W 乳化組成物中において、オクトクリレンは 10 質量%以下、メトキシケイ皮酸エチルヘキシルは 7.5 質量%以下、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は 5 質量%以下とすることが好ましい。

ただし、試験例 4 - d ~ 4 - f のように、有機紫外線吸収剤の配合量が少なすぎると紫外線防御能が低下するので、有機紫外線吸収剤の合計量を 8 質量%以上、さらには 9 質量%以上、特に 10 質量%以上とすることが好ましい。

[0072] 試験例 5 油相粒子径

表 5 の組成で下記製法により (b 2) を配合した O/W 組成物を調製した。

[0073]

[表5]

No.	成分	試験例 5-1	試験例 5-2	試験例 5-a	試験例 5-b
1	水	残余	残余	残余	残余
2	エタノール	6	6	6	6
3	オクトクリレン	5	8	5	8
4	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	-	5	-
5	チノソープM*1 (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実分)	8 (4)	8 (4)	8 (4)	8 (4)
6	ジプロピレングリコール	3	3	3	3
7	グリセリン	1	1	1	1
8	POE(20)POP(8)セチルエーテル	0.4	0.4	0.4	0.4
9	イソステアリン酸	0.2	0.2	0.2	0.2
10	カルボマーK	0.12	0.12	0.12	0.12
11	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30))コポリマー*2	0.06	0.06	0.06	0.06
12	エデト酸三ナトリウム塩	0.02	0.02	0.02	0.02
13	BHT	0.004	0.004	0.004	0.004
14	フェノキシエタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
15	メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
	製法	製法2-1 もしくは 製法2-1'	製法2-1 もしくは 製法2-1'	製法2-2	製法2-2
	平均乳化粒子径	614nm	580nm	1000nm	1000nm
	使用感(塗布中のべたつき)	○	○	△	△
	乳化安定性(50°C×1M)	○	○	△	△
	分散安定性(50°C×1M)	○	○	△	△

*1 チノソープM:チバスペシャルティケミカルズ(株)[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50%、デシルグルコシド 7.5%、キサンタンガム0.2%、プロピレングリコール0.4%、水 49.4%からなる分散液]

*2 PEMULEN TR-2:BF Goodrich

[0074] (製法)

製法 2-1 :

成分(1)の一部に、成分(3)～(4)と成分(8)を加熱混合し、高圧乳化機(APV社)で乳化する。この乳化物に成分(5)を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするO/W乳化組成物を得る。

製法 2-1' :

成分(6)、成分(7)、成分(1)の一部、成分(8)を混合し、これに成分(3)～(4)を混合溶解したものを添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物に成分(5)を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするO/W乳化組成物を得る。

[0075] 製法 2-2 :

成分(3)～(4)と成分(8)とを混合溶解し、これを成分(11)を成分(1)に溶解した溶液に添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物に成分(5)を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするO/W乳化組成物を得る。

[0076] 表1に示されるように、同じ組成であっても、試験例5-a～5-bのように乳化粒子径が700nmを超えていると、肌への塗布中にべたつき感があり、乳化安定性も不十分で、さらには、製造直後は微細に分散していた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の経時的な凝集・析出が認められる。

[0077] 試験例 6 界面活性剤量

試験例5-1において、乳化剤であるブロックポリマー[P OE (20) POP (8) セチルエーテル]の配合量を変えた以外は同様にして、O/W乳化組成物を調製した。

[0078]

[表6]

成分	試験例 5-1	試験例 6-a	試験例 6-b
POE(20)POP(8)セチルエーテル	0.4	0.2	3.1
平均乳化粒子径	614nm	670nm	560nm
使用感(塗布中のべたつき)	○	○	×
乳化安定性(50°C×1M)	○	△	○
分散安定性(50°C×1M)	○	○	○

[0079] 表6に示されるように、ブロックポリマーが少なすぎると乳化安定性が低下する傾向があり、過剰な使用は塗布中のべたつき感を生じる。

このようなことから、ブロックポリマーは本発明のO/W乳化組成物中0.3～3質量%、さらには0.3～2質量%、特に0.3～1質量%が好適である。

本発明によれば、上記表2のように、極少量の乳化剤（例えば1質量%以下）で多量の油溶性有機紫外線吸収剤（例えば8質量%以上）を安定に乳化し、紫外線防御能、製剤安定性ならびに使用感に優れたO/W乳化組成物を提供することが可能である。

[0080] 試験例7 界面活性剤の種類

試験例5-1において、乳化剤であるブロックポリマー〔POE(20)POP(8)セチルエーテル〕の種類を変えた以外は同様にして、O/W乳化組成物を調製した。

[0081]

[表7]

成分	試験例 5-1	試験例 7-1	試験例 7-2	試験例 7-a	試験例 7-b	試験例 7-c
POE(20)POP(8)セチルエーテル[HLB=12.5]	0.4	—	—	—	—	—
POE(50)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=17]	—	0.4	—	—	—	—
POE(35)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=12]	—	—	0.4	—	—	—
POE(30)ヘキシルエーテル[HLB=18]	—	—	—	0.4	—	—
イソステアリン酸 POE(60)グリセリル[HLB=18.3]	—	—	—	—	0.4	—
POE(60)硬化ヒマシ油[HLB=14.6]	—	—	—	—	—	0.4
POE(100)硬化ヒマシ油[HLB=16.5]	—	—	—	—	—	—
POE(30)フィトステロール[HLB=18]	—	—	—	—	—	—
POE(30)コレステロール[HLB=17]	—	—	—	—	—	—
POE(20)ソルビタンモノステアレート[HLB=14.9]	—	—	—	—	—	—
POE(20)ソルビタンモノラウレート[HLB=16.9]	—	—	—	—	—	—
平均乳粒子径	614nm	604nm	690nm	1000nm	1500nm	2000nm
使用感(塗布中のべたつき)	○	○	○	△	△	△
乳化安定性(50℃×1M)	○	○	○	△	△	△
分散安定性(50℃×1M)	○	○	○	△	△	△
成分	試験例 7-d	試験例 7-e	試験例 7-f	試験例 7-g	試験例 7-h	
POE(20)POP(8)セチルエーテル[HLB=12.5]	—	—	—	—	—	
POE(50)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=17]	—	—	—	—	—	
POE(35)POP(40)ジメチルエーテル[HLB=12]	—	—	—	—	—	
POE(30)ヘキシルエーテル[HLB=18]	—	—	—	—	—	
イソステアリン酸 POE(60)グリセリル[HLB=18.3]	—	—	—	—	—	
POE(60)硬化ヒマシ油[HLB=14.6]	—	—	—	—	—	
POE(100)硬化ヒマシ油[HLB=16.5]	0.4	—	—	—	—	
POE(30)フィトステロール[HLB=18]	—	0.4	—	—	—	
POE(30)コレステロール[HLB=17]	—	—	0.4	—	—	
POE(20)ソルビタンモノステアレート[HLB=14.9]	—	—	—	0.4	—	
POE(20)ソルビタンモノラウレート[HLB=16.9]	—	—	—	—	0.4	
平均乳粒子径	1500nm	1000nm	1100nm	3100nm	3000nm	
使用感(塗布中のべたつき)	△	△	△	×	×	
乳化安定性(50℃×1M)	△	△	△	×	×	
分散安定性(50℃×1M)	△	△	△	×	×	

[0082] 表7に示されるように、一般式(1)や(2)のブロックポリマーは成分(a)を含む油相を700nm以下にまで容易に乳化でき、製剤安定性、使用感に優れるO/W乳化組成物が得られたが、他の非イオン性界面活性剤では、同程度のHLBであっても、このようなO/W乳化組成物を得ることは困難であった。

[0083] 試験例8 有機紫外線吸収剤量

試験例 5 - 1 において、有機紫外線吸収剤の配合量を変えた以外は同様にして O/W 乳化組成物を調製した。

[0084] [表 8]

成分	試験例 8-a	試験例 8-b	試験例 8-c	試験例 8-d
オクトクリレン	11	5	0.5	4
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	5	4	4
チノソープ M*1 (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実分)	8 (4)	22 (11)	8 (4)	0.2 (0.1)
平均乳化粒子径	680nm	620nm	470nm	600nm
使用感(塗布中のべたつき)	△	○	○	○
乳化安定性(50°C × 1M)	△	○	○	○
分散安定性(50°C × 1M)	○	△	○	○
紫外線防御能	○	○	×	×

[0085] 試験例 8 - a ~ 8 - b のように、オクトクリレンを過剰に配合すると 700 nm 以下に乳化していてもべたつきや、乳化安定性の低下を生じる。また、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を過剰に配合した場合には、経時的な析出を生じることがある。

このようなことから、O/W 乳化組成物中において、オクトクリレンは 10 質量%以下、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は 10 質量%以下とすることが好ましい。

ただし、試験例 8 - c ~ 8 - d のように、有機紫外線吸収剤の配合量が少なすぎると紫外線防御能が低下するので、有機紫外線吸収剤の合計量を 8 質量%以上、さらには 9 質量%以上、特に 10 質量%以上とすることが好ましい。

[0086] 試験例 9 難溶性有機紫外線吸収剤の配合

表 9 の組成で下記製法により O/W 組成物を調製した。表 9 に示すように

、本発明にかかるO/W乳化組成物の油相中に難溶性有機紫外線吸収剤（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）を配合した試験例9-1では、乳化安定性、分散安定性、使用感に優れたO/W乳化組成物を得ることができた。また、経時的な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の析出も認められなかった。

[0087]

[表9]

No.	成分	試験例 9-1	試験例 9-a
1	水	残余	残余
2	エタノール	6	6
3	オクタクリレン	5	5
4	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5	5
5	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	2	2
6	チノゾーブM*1 (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実分)	8 (4)	8 (4)
7	ジプロピレングリコール	3	3
8	グリセリン	1	1
9	POE(20)POP(8)セチルエーテル	0.4	0.4
10	イソステアリン酸	0.2	0.2
11	カルボマーK	0.12	0.12
12	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30))コポリマー*2	0.06	0.06
13	エデト酸三ナトリウム塩	0.02	0.02
14	BHT	0.004	0.004
15	フェノキシエタノール	0.3	0.3
16	メチルパラベン	0.15	0.15
	製法	製法3 もしくは 製法3'	製法4
	平均乳化粒子径	630nm	800nm
	使用感(塗布中のべたつき)	○	△
	乳化安定性(50°C×1M)	○	×
	分散安定性(50°C×1M)	○	×

[0088] (製法)

製法3：

成分(1)の一部に、成分(3)～(5)と成分(9)を加熱混合し、高

圧乳化機（ＡＰＶ社）で乳化する。この乳化物に成分（６）を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするＯ／Ｗ乳化組成物を得る。

製法 3' :

成分（７）、成分（８）、成分（１）の一部、成分（９）を混合し、これに成分（３）～（５）を混合溶解したものを添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物に、成分（６）を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするＯ／Ｗ乳化組成物を得る。

[0089] 製法 4 :

成分（３）～（５）と成分（９）とを混合溶解し、これを成分（１２）を成分（１）に溶解した溶液に添加して、ホモミキサーで乳化する。この乳化物に成分（６）を添加し、さらにその他の成分を添加混合して、目的とするＯ／Ｗ乳化組成物を得る。

請求の範囲

[請求項1] 下記成分（a）～（c）を含み、成分（a）を含有する油相の平均粒子径が700nm以下であることを特徴とするO/W乳化組成物。

（a）下記（a1）を含む20℃で油状の有機紫外線吸収剤：

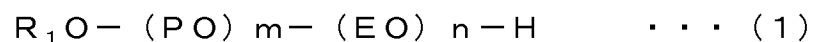
（a1）オクトクリレン

（b）下記（b1）及び（b2）から選ばれる20℃で固体の有機紫外線吸収剤：

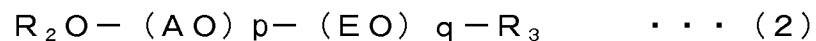
（b1）ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン

（b2）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

（c）下記一般式（1）又は（2）で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンアルキルエーテルブロックポリマー：



[式中、 R_1 は炭素数16～18の炭化水素基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基である。POとEOとはブロック状に付加している。m、nはそれぞれPO、EOの平均付加モル数を意味し、 $70 > m > 4$ 、 $70 > n > 10$ 、 $n > m$ である。]



[式中、 R_2 、 R_3 は同一もしくは異なってもよく、それぞれ炭素数1～4の炭化水素基、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基である。AOとEOとはブロック状に付加している。p、qはそれぞれAO、EOの平均付加モル数を意味し、 $1 \leq p \leq 70$ 、 $1 \leq q \leq 70$ 、且つ $0.2 < (q / (p + q)) < 0.8$ である。]

[請求項2] 請求項1記載の組成物において、

成分（a）がさらに成分（a2）メトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含有し、

成分（b）が成分（b 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を含む、

成分（a）及び成分（b 1）は油相中に溶解していることを特徴
とするO/W乳化組成物。

[請求項3] 請求項1記載の組成物において、

成分（b）が成分（b 2）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を含む、

成分（b 2）は水相中に分散していることを特徴とするO/W乳
化組成物。

[請求項4] 請求項3記載の組成物において、成分（b 2）として、アルキルポリ
グルコシドで微分散された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の水分散体を用いたことを特徴とするO/W
乳化組成物。

[請求項5] 請求項3又は4記載の組成物において、成分（b 2）を0.5～1
0質量%含むことを特徴とするO/W乳化組成物。

[請求項6] 請求項3～5の何れかに記載の組成物において、成分（a）がさら
に成分（a 2）メトキシケイ皮酸エチルヘキシルを含むことを特
徴とするO/W乳化組成物。

[請求項7] 請求項3～6の何れかに記載の組成物において、

成分（b）がさらに成分（b 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を含む、

成分（b 1）は油相中に溶解していることを特徴とするO/W乳
化組成物。

[請求項8] 請求項1～7の何れかに記載の組成物において、有機紫外線吸収剤
を合計で8質量%以上含むことを特徴とするO/W乳化組成物。

[請求項9] 請求項1～8の何れかに記載の組成物において、成分（c）を0.
3～3質量%含むことを特徴とするO/W乳化組成物。

[請求項10] 請求項1～9の何れかに記載のO/W乳化組成物からなる日焼け止

め化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/86(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/49(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)

A61K8/86, A61K8/06, A61K8/37, A61K8/40, A61K8/49, A61Q17/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2007/147785 (BASF AG.), 27 December 2007 (27.12.2007), entire text & EP 2034949 A1 & CN 101472553 A	1-10
A	JP 2004-352678 A (Shiseido Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2007-246521 A (Shiseido Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text & EP 1990042 A1 & WO 2007/097304 A1 & KR 10-2008-0096770 A & CN 101384245 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2009 (15.12.09)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068394

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-204459 A (Shiseido Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), entire text & US 2009/0028913 A1 & EP 1992328 A1 & WO 2007/091490 A1 & KR 10-2008-0091803 A & CN 101378723 A	1-10
A	WO2005/082325 (CPH INNOVATIONS CORP.) 09 September 2005 (09.09.2005), entire text & JP 2007-523212 A & US 2004/0166072 A1 & US 2004/0047818 A1 & US 2004/0047817 A1 & EP 1720512 A1 & CA 2569324 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/86(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/49(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 (I P C))

Int.Cl. A61K8/86, A61K8/06, A61K8/37, A61K8/40, A61K8/49, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO2007/147785 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2007. 12. 27, 全文 & EP 2034949 A1 & CN 101472553 A	1-10
A	JP2004-352678 A (株式会社資生堂) 2004. 12. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP2007-246521 A (株式会社資生堂) 2007. 09. 27, 全文 & EP 1990042 A1 & WO 2007/097304 A1 & KR 10-2008-0096770 A & CN 101384245 A	1-10

☒ 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

1 5 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

福井 美穂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

4 7 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP2007-204459 A (株式会社資生堂) 2007.08.16, 全文 & US 2009/0028913 A1 & EP 1992328 A1 & WO 2007/091490 A1 & KR 10-2008-0091803 A & CN 101378723 A	1-10
A	WO2005/082325 (CPH INNOVATIONS CORP.) 2005.09.09, 全文 & JP 2007-523212 A & US 2004/0166072 A1 & US 2004/0047818 A1 & US 2004/0047817 A1 & EP 1720512 A1 & CA 2569324 A	1-10