



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103209672 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201180041464. 1 *A61K 8/06* (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 14 *A61K 8/27* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *A61K 8/29* (2006. 01)
2010-189709 2010. 08. 26 JP *A61K 8/35* (2006. 01)
A61K 8/41 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日 *A61K 8/891* (2006. 01)
2013. 02. 26 *A61K 8/894* (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据 *A61Q 17/04* (2006. 01)
PCT/JP2011/066074 2011. 07. 14 *A61Q 19/00* (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据
W02012/026235 JA 2012. 03. 01

(71) 申请人 株式会社资生堂
地址 日本东京都中央区银座7丁目5番5号

(72) 发明人 福原和人

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 孔青 孟慧岚

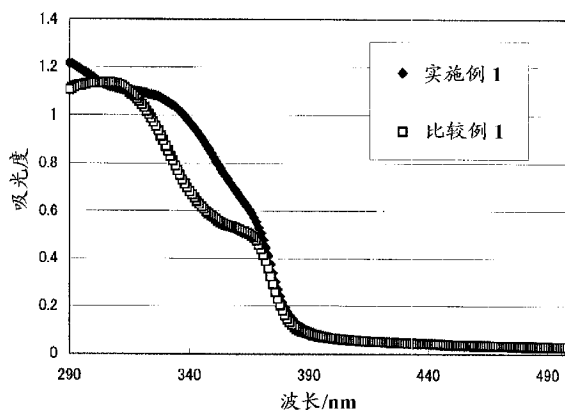
(51) Int. Cl.
A61K 8/31 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称
油包水型乳化化妆品

(57) 摘要

本发明提供油包水型乳化化妆品,其特征在于:包含下述的(a)~(d),且(a)和(b)的总混合量为7~40质量%。(a)3.0~30质量%的异十二烷、(b)1.0~10质量%的十二甲基环己硅氧烷、(c)0.1~5.0质量%的具有支链型的硅氧烷键的烷基-聚醚共改性硅氧烷、(d)0.1~5质量%的选自2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮和二乙基氨基羟基苯甲酰基苯甲酸己酯的一种以上的紫外线吸收剂。本发明的目的在于提供:紫外线防御效果高、并且顺滑、铺展性好、使用感良好的油包水型乳化化妆品。



1. 油包水型乳化化妆品,其特征在于:包含下述的(a)~(d),且(a)和(b)的总混合量为7~40质量%,

(a) 3.0~30质量%的异十二烷

(b) 1.0~10质量%的十二甲基环己硅氧烷

(c) 0.1~5.0质量%的具有支链型的硅氧烷键的烷基-聚醚共改性硅氧烷

(d) 0.1~5质量%的选自2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、二乙基氨基羟基苯甲酰基苯甲酸己酯的一种以上的紫外线吸收剂。

2. 权利要求1所述的油包水型乳化化妆品,其特征在于:进一步包含(e) 2~15质量%的选自疏水处理二氧化钛和疏水处理氧化锌的紫外线散射剂。

3. 权利要求1或2所述的油包水型乳化化妆品,其特征在于:(a)与(b)的混合比例以质量比计为 $(b)/(a) = 0.2 \sim 0.8$ 。

油包水型乳化化妆品

技术领域

[0001] 本发明涉及油包水型乳化化妆品,更详细而言,涉及具有高的紫外线防御效果、同时铺展性良好、且具有顺滑的使用感的油包水型乳化化妆品。

背景技术

[0002] 太阳光线的紫外线中,中波长紫外部分的 280 ~ 320nm 的波长会在皮肤上引起被称作晒斑的红斑,严重时会引起与烧伤相同的水泡。还已知长波长紫外部分的 320 ~ 400nm 的波长会使皮肤发黑,若所有的波长均长期反复作用,则会促进皮肤的老化。

[0003] 为了防御紫外线对肌肤的不良影响,人们使用混合有紫外线吸收剂或紫外线防御粉末的防晒化妆品,已知油包水型乳化组合物在耐汗性方面良好。

[0004] 另一方面,近年来人们喜欢使用具有高的防晒效果的霜剂、美容液、乳液等护肤品。因此,人们对虽然高浓度混合具紫外线防御效果的药物、但顺滑且铺展性好等使用性良好的基质的要求更加强烈。

[0005] 在混合了具有紫外线防御效果的药物的制剂中,以往已知的制剂有:包含肉桂酸系紫外线吸收剂、油分、表面活性剂和水的油包水型乳化化妆品(专利文献1);或包含氧化锌、挥发性硅油、特定结构的有机硅系表面活性剂和水的油包水型乳化化妆品(专利文献2)。但是,上述油包水型乳化化妆品均是通过大量混合氧化锌而表现出高的紫外线防御能力,因此在使用性上存在着产生粗糙感(キシミ)或覆膜感(被膜感)的缺点。

[0006] 另外,作为混合了本发明中使用的二苯甲酮系紫外线吸收剂的现有技术,已知有专利文献3,但这是有关光稳定性或紫外线吸收效果的发明,并没有谈到使用性。

[0007] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开 2009-67683 号公报;

专利文献2:日本特开 2005-232068 号公报;

专利文献3:日本特开平 9-235216 号公报。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

因此,本发明的目的在于提供:紫外线防御效果和使用性均优异的油包水型乳化化妆品。

[0009] 解决课题的方法

本发明人等深入研究的结果发现:通过使用 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮和特定的挥发性油分,可以得到具有高的紫外线吸收效果、同时无粗糙感、顺滑地铺展、使用性良好的油包水型乳化化妆品。

[0010] 本发明涉及油包水型乳化化妆品,其特征在于:包含下述的(a)~(d),且(a)和(b)的总混合量为 7 ~ 40 质量%,

- (a) 3.0 ~ 30 质量 % 的异十二烷；
- (b) 1.0 ~ 10 质量 % 的十二甲基环己硅氧烷；
- (c) 0.1 ~ 5.0 质量 % 的具有支链型的硅氧烷键的烷基 - 聚醚共改性硅氧烷；
- (d) 0.1 ~ 5 质量 % 的选自 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、二乙基氨基羟基苯甲酰基苯甲酸己酯的一种以上的紫外线吸收剂。

[0011] 发明效果

本发明的油包水型乳化化妆品,其紫外线防御效果高,并且顺滑、铺展性好、使用感良好。

附图说明

[0012] 图 1 是显示评价实施例 1 和比较例 1 的紫外线防御能力的结果的图。

具体实施方式

[0013] 本发明中,通过使用 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮和包含特定量的异十二烷和十二甲基环己硅氧烷的挥发性油分,制成维持高的紫外线吸收效果、同时铺展顺滑、使用性良好的油包水型乳化化妆品。

[0014] 以下,对各构成成分进行详细说明。

[0015] ((a) 异十二烷、(b) 十二甲基环己硅氧烷)

本发明中使用的 (a) 异十二烷和 (b) 十二甲基环己硅氧烷均为挥发性油分,无论缺少哪一种使用性均变差。

[0016] 在乳化化妆品总量中,(a) 异十二烷和 (b) 十二甲基环己硅氧烷的总混合量为 7 ~ 40 质量 %,优选为 10 ~ 25 质量 %。(a) 异十二烷的混合量为 3.0 ~ 30 质量 %,优选为 5 ~ 15 质量 %。(b) 十二甲基环己硅氧烷的混合量为 1.0 ~ 10 质量 %,优选为 2 ~ 8 质量 %。

[0017] (a) 异十二烷和 (b) 十二甲基环己硅氧烷的优选的使用比例如下:(b)/(a) (质量比) 为 (b)/(a) = 0.2 ~ 0.8,更优选为 (b)/(a) = 0.3 ~ 0.5。

[0018] 以满足上述要件作为条件,可以混合除异十二烷、十二甲基环己硅氧烷以外的其他挥发性油分,但作为挥发性油分总体的混合量,在油包水型乳化化妆品中优选为 10 ~ 25 质量 %。另外,挥发性油分中,可以全部为异十二烷和十二甲基环己硅氧烷,优选 10 质量 % 以上为异十二烷和十二甲基环己硅氧烷。

[0019] ((c) 具有支链型的硅氧烷键的烷基 - 聚醚共改性硅氧烷)

作为本发明的 (c) 成分的具有支链型的硅氧烷键的烷基 - 聚醚共改性硅氧烷,是在主链的硅氧烷链上具有作为侧链的烷基链、聚醚链和硅氧烷链的硅氧烷。

[0020] 作为 (c) 成分,例如,作为市售品可以列举:月桂基 PEG-9 聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲硅油(シリコーン KF-6038、信越シリコーン公司制)。

[0021] (c) 成分的混合量为 0.1 ~ 5.0 质量 %,优选为 0.3 ~ 3.0 质量 %。(c) 成分若太多,则导致使用性发粘;若太少,则导致乳化不良。

[0022] ((d) 紫外线吸收剂)

本发明的 (d) 紫外线吸收剂为选自 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、二乙基氨基羟基苯甲酰基苯甲酸己酯的一种以上,特别优选 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。通过将上述的紫外线

吸收剂与上述的挥发性油分 (a)、(b) 组合使用, 可以不损及使用性而达到高的紫外线防御能力。

[0023] 作为紫外线吸收剂, 还可以使用本发明的 (d) 以外的物质, 但在紫外线吸收剂总量中, 优选选自 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、二乙基氨基羟基苯甲酰基苯甲酸己酯的一种以上为 10 质量% 以上。

[0024] (d) 成分的混合量为 0.1 ~ 5 质量%, 优选为 0.3 ~ 3 质量%。(d) 成分若太多, 则导致乳化后析出; 若太少, 则紫外线防御效果降低。

[0025] 作为 (d) 成分以外的紫外线吸收剂, 例如可以列举: 甲氧基肉桂酸乙基己酯、甲氧基肉桂酸异丙酯、甲氧基肉桂酸异戊酯等肉桂酸衍生物; 对氨基苯甲酸 (以下简记为“PABA”)、PABA 乙酯、PABA 乙基-二羟基丙酯、PABA 乙基己基-二甲酯、PABA 甘油酯等 PABA 衍生物; 水杨酸三甲环己酯、水杨酸乙基己酯、水杨酸二丙二醇酯、TEA 水杨酸酯等水杨酸衍生物; 二苯甲酮-1、二苯甲酮-2、二苯甲酮-3 或羟甲氧苯酮、二苯甲酮-4、二苯甲酮-5、二苯甲酮-6、二苯甲酮-8、二苯甲酮-9、二苯甲酮-12 等二苯甲酮衍生物; 3-亚苄基樟脑、4-甲基亚苄基樟脑、聚丙烯酰胺甲基亚苄基樟脑等亚苄基樟脑衍生物; 茴香三嗪 (アニソトリアジン, anisotriazine)、乙基己基三嗪酮、二乙基己基丁酰胺基三嗪酮、2,4,6-三(二异丁基-4'-氨基亚苄基丙二酸酯)-s-三嗪等三嗪衍生物; 4-咪唑丙烯酸乙酯、5-甲基-2-苯基苯并咪唑等咪唑衍生物; 甲酚曲唑三硅氧烷、亚甲基双(苯并三唑基四甲基丁基苯酚) 等苯基苯并三唑衍生物; 氨基酸薄荷醇酯等氨基酸衍生物; 乙基己基二甲氧基亚苄基二氧化咪唑啉丙酸酯等咪唑啉衍生物; 具有丙二酸亚苄基酯官能团的聚有机硅氧烷等丙二酸亚苄基酯衍生物; 1,1-二羧基(2,2'-二甲基丙基)-4,4-二苯基丁二烯等 4,4-二芳基丁二烯衍生物、苯基苯并咪唑-5-磺酸及其盐、亚苯基-双-苯并咪唑-四磺酸及其盐、奥克立林等。

[0026] ((e) 紫外线散射剂)

在本发明中, 除上述必须成分 (a) ~ (d) 外, 通过进一步混合选自疏水化处理二氧化钛和疏水化处理氧化锌的紫外线散射剂, 紫外线防御效果进一步提高。

[0027] 对疏水化处理的方法没有特别限定, 可以按照公知的方法进行处理。例如可以列举: 使用甲基氢聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷·二甲基聚硅氧烷共聚物、二甲基聚硅氧烷等硅氧烷类进行的处理; 使用辛基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷等硅烷化合物进行的处理; 使用棕榈酸、硬脂酸等脂肪酸进行的处理; 使用上述脂肪酸的碱金属盐或碱土金属盐等进行的金属皂处理; 使用全氟烷基磷酸二乙醇胺盐、全氟烷基三甲氧基硅烷等进行的氟处理等。

[0028] 作为实施了疏水化处理的二氧化钛, 例如可以列举: 作为市售品的“TT0-S-4”、“TT0-V-4” (均为石原产业公司制)、“MT-100TV”、“MT-500SAS” (均为テイカ公司制) 等; 作为实施了疏水化处理的氧化锌, 例如可以列举: 作为市售品的“MZ-505S” (テイカ公司制)、“Z-Cote HP-1” (BASF 公司制) 等, 可以优选使用上述市售品。

[0029] 需要说明的是, 在 (e) 成分中, 二氧化钛优选使用平均一次粒径为 5 ~ 30nm 的二氧化钛颗粒。另外, 氧化锌优选使用平均一次粒径为 10 ~ 100nm 的氧化锌颗粒。

[0030] 本发明中的成分 (e) 的混合量为 2 ~ 15 质量%, 优选为 2 ~ 10 质量%。

[0031] 在本发明的油包水型乳化化妆品中, 除上述成分外, 只要不损及本发明的目的和

效果,根据需要,可以适当混合普通化妆品中使用的其他成分。作为这样的成分,可以列举:水溶性高分子、油溶性高分子、高分子粉末、乳化剂、蜡类、醇类、液体油脂、酯油、烃油、脂肪酸、高级醇、脂肪酸酯、各种药物、有机改性粘土矿物等。但并不限于这些例示。

[0032] 作为本发明的油包水型乳化化妆品的剂型,包含霜状、乳液状(包括双层分离型)的剂型。作为化妆品的具体用途,可以用作护肤品、化妆基底等。

实施例

[0033] 以下,列举实施例,以对本发明进一步进行详述,但本发明并不受该实施例的任何限定。只要没有特别说明,则混合量以“质量%”表示。

[0034] 在说明实施例之前,对本发明中采用的效果试验方法进行说明。

[0035] (1) 使用性评价

通过 10 名评审员的实际使用试验,对各制剂进行使用性评价。涂抹各乳化化妆品时,按照下述标准判定涂抹时的“铺展的轻松感”:

◎ :10 人中有 8 人以上回答为良好;

○ :10 人中有 5 ~ 7 人回答为良好;

△ :10 人中有 3 ~ 4 人以上回答为良好;

× :10 人中有 2 人以下回答为良好。

[0036] (2) 稳定性评价

将乳化化妆品填充在玻璃瓶中,在 0℃、室温、50℃ 下放置两周后,按照下述标准进行稳定性评价:

○ :完全没有看到分离;

△ :只在低温下看到分离;

× :在各种温度下均看到分离。

[0037] 实施例 1 ~ 11、比较例 1 ~ 8

根据以下的表 1 ~ 3 所示的配方,利用常规方法制备霜剂(油包水型),按照上述标准对使用性和稳定性进行评价。其结果一并见表 1 ~ 3。

[0038] [表 1]

成分名	实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
乙醇	5	5	5	5	5	5
甘油	5	5	5	5	5	5
1,3-丁二醇	5	5	5	5	5	5
苯氧乙醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有机改性粘土矿物※5	2	2	2	2	2	2
聚醚改性硅氧烷※1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
异硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
四乙基己酸季戊四醇酯	5	5	5	5	5	5
十二甲基环己硅氧烷	4	4	-	14	-	-
十甲基环戊硅氧烷	-	-	-	-	14	-
二甲基聚硅氧烷※6	-	-	-	-	-	14
(a) 异十二烷	10	10	14	-	-	-
肉桂酸辛基甲氧基酯	-	2	-	-	-	-
奥克立林	5	5	5	5	5	5
(d) 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3	-	3	3	3	3
(e) 疏水化处理氧化锌	7	7	7	7	7	7
交联型 PMMA 球状粉末	5	5	5	5	5	5
EDTA-3Na·2H ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
使用性(铺展的轻松感)	◎	△	△	×	×	×
稳定性	○	○	○	○	○	○

[表 2]

	成分名	实施例 2	比较例 6	比较例 7
	甘油	3	3	3
	1,3-丁二醇	7	7	7
	木糖醇	1	1	1
	有机改性粘土矿物※5	2.5	2.5	2.5
(c)	聚醚改性硅氧烷※1	3.5	-	-
	聚醚改性硅氧烷※2	-	3.5	-
	聚醚改性硅氧烷※3	-	-	3.5
	二甲硅油※4	5	5	5
(b)	十二甲基环己硅氧烷	4	4	4
	甘油三酸酯(triethyl hexanoin)	5	5	5
	异硬脂酸	0.3	0.3	0.3
(a)	异十二烷	8	8	8
	聚氧丁烯聚氧丙烯二醇	0.1	0.1	0.1
	肉桂酸辛基甲氧基酯	5	5	5
	奥克立林	5	5	5
(d)	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	2	2	2
(e)	疏水化处理氧化锌	4	4	4
	交联型 PMMA 球状粉末	5	5	5
	EDTA-3Na·2H ₂ O	0.2	0.2	0.2
	苯氧乙醇	0.5	0.5	0.5
	纯净水	38.9	38.9	38.9
	稳定性	○	△	×

[表 3]

成分名	实施例1	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8 (参考例)	实施例9 (参考例)	比较例8	实施例10	实施例11
乙醇	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
甘油	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1,3-丁二醇	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
苯氧乙醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有机改性粘土矿物※1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(c) 聚醚改性硅氧烷※1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
异硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
四甲基乙烷季戊四醇酯	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(b) 十二甲基环戊硅氧烷	4	2	8	4	4	4	1	4	4	8	2
十甲基环戊硅氧烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二甲基聚硅氧烷※6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(a) 异十二烷	10	10	10	8	6	10	10	4	-	28	5
异十六烷	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
奥克立林	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(d) 2-羟基-4-甲氧基-二苯甲酮	3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3
(d) 二乙氧基羟基苯甲酸酯基苯甲酸乙酯	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
(e) 疏水化处理氧化锌	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
交联型 PMMA 球状粉末	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
EDTA-3Na·2H2O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
使用性(铺展的轻松感)	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○	○
稳定性	○	○	○	○	○	○	○	△	○△	○	○

※1:月桂基 PEG-9 聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲硅油 (シリコーン KF-6038、信越シリコーン公司制)；

※2:甲基聚硅氧烷·十六烷基甲基聚硅氧烷·聚(氧化乙烯·氧化丙烯)甲基聚硅氧烷共聚物(ABIL EM90、Degussa 公司制);

※3:聚氧乙烯·甲基聚硅氧烷共聚物(シリコーン KF-6017(信越化学公司制));

※4:シリコーン KF-96A-6CS(信越化学公司制);

※5:ベントン 38VCG(ナショナルレッド公司制);

※6:シリコーン KF-96A-2CS(信越化学公司制)。

[0039] 对于实施例 1 和比较例 1 的乳化化妆品,在体外进行紫外线防御能力的比较,按照下述方法进行评价。其结果见图 1。由图 1 可知:实施例 1 和比较例 1 均具有同等的紫外线防御能力。

[0040] 关于其他的实施例和比较例,也得到了与图 1 几乎相同的结果。

[0041] <评价方法>

在 PMMA 板上,每平方厘米涂抹 0.75mg 按照各配方制作的制剂。利用分光光度计在 290nm ~ 500nm 的范围内测定吸光度,进行光谱的比较。

[0042] 在比较例 1 中,混合甲氧基肉桂酸辛酯来代替 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。但是,在该配方中,虽然如图 1 所示具有适当的紫外线吸收能力,但在室温下作为流动性油分的甲氧基肉桂酸辛酯对该制剂的使用性产生影响,结果如表 1 所记载,铺展的轻松感差。在本发明中,通过混合 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮,可以无损及使用性而达到高的紫外线防御能力。

[0043] 另外,比较例 2 ~ 5 分别是由单一的挥发性油分(异十二烷、十二甲基环己硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、二甲基聚硅氧烷)构成的例子,但结果是使用性均差。相对于此,实施例 1 通过将异十二烷和十二甲基环己硅氧烷组合使用,制成了使用性良好的化妆品。

[0044] 以下,列举本发明的油包水型乳化化妆品的配方例。本发明并不受该配方例的任何限定,而当然是由权利要求的范围来特定。

[0045] 配方例 1(油包水型防晒化妆品)

混合成分	质量%
(1) 乙醇	5
(2) 甘油	5
(3) 1,3-丁二醇	5
(4) 苯氧乙醇	0.5
(5) 二硬脂基二甲基氯化铵处理蒙脱石 (商品名: ベントン 38VCG、ナショナルレッド公司制)	2
(6) 聚醚改性硅氧烷 (商品名: KF6038、信越シリコーン公司制)	3.5
(7) 异硬脂酸	0.5
(8) 四乙基己酸季戊四醇酯	5
(9) 十二甲基环己硅氧烷	4
(10) 异十二烷	10
(11) 奥克立林	5
(12) 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3
(13) 疏水化处理氧化锌	7
(14) 交联型 PMMA 球形粉末	5
(15) EDTA-3Na·2H ₂ O	0.2
(16) 纯净水	余量

制备方法：

将 (12) 在 60°C 下加热溶解于 (11) 中, 加入 (6) ~ (10) (油相)。用 (3) 润湿 (4), 将 (1) ~ (4) 和溶解有 (15) 的 (16) 一同混合 (水相)。向油相中加入 (5), 用分散器进行分散, 之后同样将 (13) 在油相内进行分散器分散。最后, 将油相与水相混合, 用乳化机进行乳化处理。

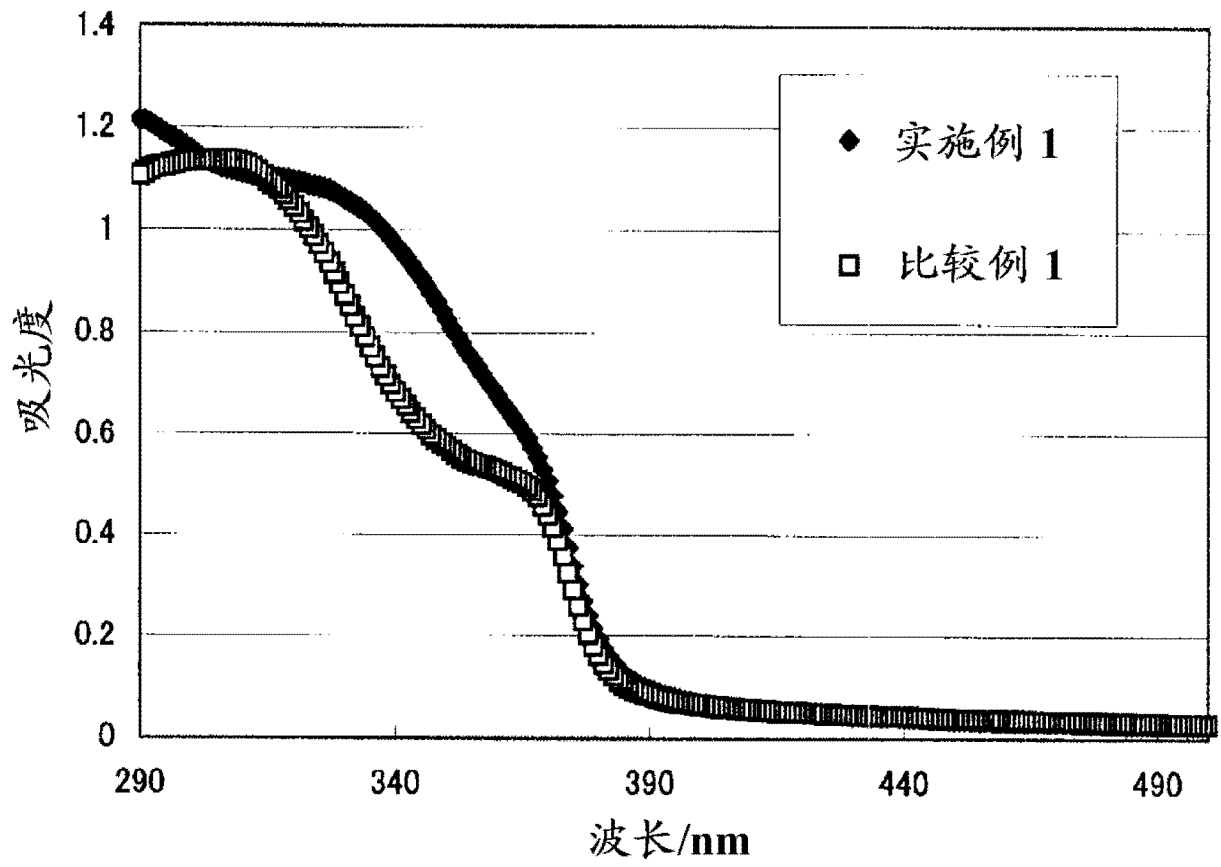


图 1