

(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  
2007年8月16日 (16.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/091490 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/37 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)  
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/894 (2006.01)  
A61K 8/40 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/051787

(22) 国際出願日:

2007年2月2日 (02.02.2007)

(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2006-028874 2006年2月6日 (06.02.2006) 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 CO., 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 喜仁 (TAKAKURA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早瀬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).

(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSION TYPE SUNSCREEN PREPARATION

(54) 発明の名称: 油中水型乳化日焼け止め化粧料

(57) Abstract: A water-in-oil emulsion type sunscreen preparation which exerts excellent and sufficient ultraviolet screening effect and which is excellent in feelings in use such as agreeableness to the skin and unclamminess and in emulsion stability and water resistance. The preparation is characterized by containing (a) 0.2 to 14% by mass of a methoxycinnamate, (b) 0.02 to 14% by mass of octocrylene, (c) 0.2 to 14% by mass of dimethylpolysiloxane, (d) 0.02 to 14% by mass of a monoester oil represented by the general formula: R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> (wherein R<sub>1</sub> is alkyl having 5 to 11 carbon atoms; and R<sub>2</sub> is alkyl having 3 to 11 carbon atoms), and (e) 0.02 to 6% by mass of a branched-silicone-chain type alkyl- and polyoxyethylene-modified silicone.

(57) 要約: 本発明は、優れた紫外線遮蔽効果を十分に發揮し、かつ皮膚へのなじみがよく、べたつかないといった使用性に優れるとともに、乳化安定性、耐水性にも優れる油中水型乳化型日焼け止め化粧料を提供する。本発明の油中水型乳化型日焼け止め化粧料は、(a) メトキシケイ皮酸エステルを0.2~14質量%、(b) オクトクリレンを0.02~14質量%、(c) ジメチルポリシロキサンを0.2~14質量%と、(d) 次式: R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> (式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数5~11のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素原子数3~11のアルキル基を示す)で表されるモノエステル油を0.02~14質量%、および(e) シリコーン鎖分岐型アルキル・ポリオキシエチレン変性シリコーンを0.02~6質量%含有することを特徴とする。

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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), ヨーラシア (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

## 明細書

### 油中水型乳化日焼け止め化粧料

#### 関連出願

[0001] 本出願は、2006年02月06日付け出願の日本国特許出願2006-028874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] 本発明は油中水型乳化日焼け止め化粧料に関する。さらに詳しくは、紫外線防御能、耐水性、使用性に優れ、かつ乳化安定性に優れる油中水型乳化日焼け止め化粧料に関する。

#### 背景技術

[0003] 通常、日焼け止め化粧料には、皮膚への紫外線照射を遮断して高いSPF(Sun Protection Factor)値を得るために、紫外線吸収剤を配合したり(例えば、特許文献1参照)、紫外線散乱剤(酸化亜鉛、二酸化チタン等)を配合している。

[0004] 紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収することによって紫外線を遮蔽するものであるが、一般に紫外線吸収剤は高極性油で、皮膚刺激性を有する等、皮膚への安全性において好ましくない面を有しており、このため、皮膚への刺激がなく、使用性の良好なシリコーン油などとの併用が行われている。しかしながら、高極性油である紫外線吸収剤と非極性油であるシリコーン油を併用すると、油相の均一性に劣り、乳化安定性に問題が生じたり、皮膚に対して塗りむらを生じるといった問題が生じる。特に、紫外線吸収剤としてメキシケイ皮酸エステルとオクトクリレンとを併用した場合、優れた紫外線遮蔽効果を奏する一方、油中水型乳化系では乳化安定性が非常に低く、製品化において問題がある。

特許文献1:特開平09-151108号公報

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、優れた紫外線遮蔽効果を十分に發揮し、かつ皮膚へのなじみがよく、べたつかないといった使用性に優れるとともに、乳化安定性、耐水性にも優れる油中

水型乳化型日焼け止め化粧料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を行ったところ、紫外線吸収剤としてメキシケイ皮酸エステルとオクトクリレンとを併用し、シリコーン油を配合した系に、特定のエステル油と、特定のシリコーン乳化剤を配合することによって、優れた紫外線遮蔽効果、使用性、耐水性、および乳化安定性を有する油中水型乳化型日焼け止め化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち本発明は、(a)メキシケイ皮酸エステルを0.2～14質量%、(b)オクトクリレンを0.02～14質量%、(c)ジメチルポリシロキサンを0.2～14質量%と、(d)次式: $R_1COOR_2$  (式中、 $R_1$ は炭素原子数5～11のアルキル基を示し、 $R_2$ は炭素原子数3～11のアルキル基を示す)で表されるモノエステル油を0.02～14質量%、および(e)シリコーン鎖分岐型アルキル・ポリオキシエチレン変性シリコーンを0.02～6質量%含有する、油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。
- [0008] また本発明は、(a)成分がメキシケイ皮酸エチルヘキシルである、上記油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。
- [0009] また本発明は、(d)成分がイソカルボン酸とイソアルコールとのエステルであり、 $R_1$ と $R_2$ の炭素原子数が各々7～10である、上記油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供する。

### 発明の効果

- [0010] 本発明により、紫外線吸収剤が有する優れた紫外線防御効果を十分に発揮しが、皮膚へのなじみがよく、べたつかないという使用性にも優れ、しかも耐水性、乳化安定性に優れる油中水型乳化日焼け止め化粧料が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料について詳述する。
- [0012] 本発明に用いられる(a)成分としてのメキシケイ皮酸エステルは、紫外線防御剤であり、一般に化粧料・医薬品に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、メキシケイ皮酸エチルヘキシル(例えば「パルソールMCX」;DSMニュートリションジャパン(株))、メキシケイ皮酸イソプロピル、メキシケイ皮酸イソアミル(例えば「ネ

オ・ヘリオパンE1000」;ハーマン・アンド・レイマー社)、などが例示される。本発明では特にメキシケイ皮酸エチルヘキシル(=オクチルメキシシンナメート)が好ましく用いられる。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

- [0013] (a)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.2~14質量%であり、好ましくは3~10質量%、より好ましくは5~8質量%である。配合量が0.2質量%未満では、十分な紫外線防御能が得られず、一方、14質量%超では、油相の高極性化による乳化安定性の悪化、および残留油分増加による使用性の悪化、耐水性の悪化を引き起こす。
- [0014] (b)成分としてのオクトクリレン(別名:2-シアノ-3,3-ジフェニル-2-プロペン酸-2-エチルヘキシルエステル)は、紫外線防御剤であり、例えば「ユビヌルN539」(BASF社)、「パルソール340」(DSMニュートリションジャパン(株))として市販されており、これらを好適に用いることができる。
- [0015] (b)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.02~14質量%であり、好ましくは0.2~7質量%、より好ましくは1~5質量%である。配合量が0.02質量%未満では、十分な紫外線防御能が得られず、一方、14質量%超では、油相の高極性化による乳化安定性の悪化、並びに、残留油分増加による使用性の悪化および耐水性の悪化を引き起こす。
- [0016] なお、(a)成分と(b)成分は紫外線防御効果において相乗作用があるため、(b)成分は(a)成分に対して少なくとも10質量%以上配合することが望ましい。
- [0017] (c)成分としてのジメチルポリシロキサンは、粘度が $5000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下の鎖状シリコーン油で、例えば「SH200シリーズ」(東レ・ダウ・コーニングシリコーン(株)製)、「KF96シリーズ」(信越化学工業(株)製)等として市販されており、これらを好適に用いることができる。粘度が高いものほど耐水性は向上するが使用性と安定性は悪化する。必要とされる耐水性、使用性、安定性に応じて1種または2種以上を組み合せて配合すればよい。本発明では特に粘度 $3\sim10\text{mm}^2/\text{s}$ のジメチルポリシロキサンが好ましく用いられる。
- [0018] (c)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.2~14質量%であり、好ましくは1~10質量%、より好ましくは3~7質量%である。配合量が0.2質量%未満では、十分

な耐水性が得られず、また肌なじみ等の点において十分でなく、一方、14質量%超では、油相の相溶性を損なうことによる乳化安定性悪化を引き起こす。

- [0019] (d)成分としての分岐モノエステル油は、次式: $R_1 COOR_2$  (式中、 $R_1$  は炭素原子数5~11のアルキル基を示し、 $R_2$  は炭素原子数3~11のアルキル基を示す)で表される。具体的にはイソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、エチルヘキサン酸エチルヘキシル、エチルヘキサン酸イソノニル、イソノナン酸セトステアリル、イソノナン酸オクチル、オクタン酸オクチル、オクタン酸エチルヘキシル等が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。本発明では特にイソノナン酸イソノニルが好ましく用いられる。(d)成分は1種または2種以上を用いることができる。
- [0020] (d)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.02~14質量%であり、好ましくは0.2~10質量%、より好ましくは1~7質量%である。配合量が0.02質量%未満では、十分な乳化安定性が得られず、一方、14質量%超では、残留油分増加による使用性の悪化、耐水性の悪化を引き起こす。
- [0021] (e)成分のシリコーン鎖分岐型アルキル・ポリオキシエチレン(以下「POE」とも記す)変性シリコーンは、日焼け止め化粧料に多く用いられるシリコーン油と極性油の双方での乳化性が優れている点において好ましい。(e)成分は1種または2種以上を用いることができる。
- [0022] 上記シリコーン鎖分岐型アルキル・POE変性シリコーンとしては、ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(「KF-6038」;信越化学工業(株)製)等が市販品として挙げられる。
- [0023] (e)成分の配合量は、本発明化粧料に対し0.02~6質量%であり、好ましくは0.1~3質量%、より好ましくは0.3~2質量%である。配合量が0.02質量%未満では、十分な乳化安定性が得られず、一方、6質量%超では、べたつきなどの使用性悪化、および再乳化性が高くなることによる耐水性悪化を引き起こす。
- [0024] 本発明の化粧料には、上記成分の他に、本発明の目的・効果を損なわない限りにおいて、通常化粧品に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することができる。このような成分としては、水溶性高分子、油溶性高分子、高分子粉末、乳化剤(

上記(e)成分以外)、ロウ類、アルコール類、炭化水素油、シリコーン油(上記(c)成分以外)、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、薬剤、紫外線吸収剤(上記(a)成分、(b)成分以外)、紫外線散乱剤、有機変性粘土鉱物等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

- [0025] 水溶性高分子としては、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸(以下、「AMPS」と略記する)のホモポリマー、あるいはコポリマーが挙げられる。コポリマーは、ビニルピロリドン、アクリル酸アミド、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等のコモノマーとからなるコポリマーである。すなわち、AMPSホモポリマー、ビニルピロリドン／AMPS共重合体、ジメチルアクリラミド／AMPS共重合体、アクリル酸アミド／AMPS共重合体、アクリル酸ナトリウム／AMPS共重合体等が例示される。
- [0026] さらには、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム／アクリル酸アルキル／メタクリル酸ナトリウム／メタクリル酸アルキル共重合体、カラギーナン、ペクチン、マンナン、カードラン、コンドロイチン硫酸、デンプン、グリコーゲン、アラビアガム、ヒアルロン酸ナトリウム、トラガントガム、キサンタンガム、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアガム、カルボキシメチルグアガム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、寒天等が例示される。
- [0027] 油溶性高分子としては、トリメチルシロキシケイ酸、アルキル変性シリコーン、ポリアミド変性シリコーンが例示される。
- [0028] 高分子粉末としてはジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン／ビニルジメチコン)クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン等が例示される。
- [0029] 乳化剤(上記(e)成分以外)としてはPOE・メチルポリシロキサン共重合体、シリコーン鎖分岐型POE・メチルポリシロキサン共重合体、直鎖型アルキル・POE変性メチルポリシロキサン共重合体、架橋型POE・メチルポリシロキサン共重合体、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、等が例示される。
- [0030] ロウ類としては、例えば、ミツロウ、カンデリラロウ、カルナウバロウ、ラノリン、液状ラノ

リン、ジヨジョバロウ等が例示される。

- [0031] アルコール類としては、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール等の高級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどの多価アルコール等が例示される。
- [0032] 炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、セレン、スクレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロップッシュワックス等が例示される。
- [0033] シリコーン油(上記(c)成分以外)としては、オクタメチルシリコサン、デカメチルテラシリコサン、メチルハイドロジェンポリシリコサン、メチルフェニルポリシリコサン、ヘキサメチルシクロトリシリコサン、オクタメチルシクロテトラシリコサン、デカメチルシクロペンタシリコサン等が例示される。
- [0034] 脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、アラキドン酸等が例示される。
- [0035] 高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、アラキルアルコール、バチルアルコール、キミルアルコール、カルナービルアルコール、セリルアルコール、コリヤニルアルコール、ミリシルアルコール、ラクセリルアルコール、エライジルアルコール、イソステアリルグリセリルエーテル、オクチルアルコール、トリアコンチルアルコール、セラキルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール等が例示される。
- [0036] 脂肪酸エステルとしては、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸コレステリル、ミツロウ脂肪酸2-オクチルドデシル等が例示される。
- [0037] 薬剤としては、L-アスコルビン酸およびその誘導体の塩、グリチルリチン酸ジカリウム、グリチルリチン酸モノアンモニウム等のグリチルリチン酸およびその誘導体、グリチルレチン酸ステアリルなどのグリチルレチン酸およびその誘導体、アラントイン、トラネキサム酸およびその誘導体の塩、アルコキシサリチル酸およびその誘導体の塩、グ

ルタチオンおよびその誘導体の塩、アラントイン、アズレンなどが例示される。

- [0038] 紫外線吸収剤(上記(a)成分、(b)成分以外)としては、例えば、パラーアミノ安息香酸(以下、「PABA」と略記)、エチルPABA、エチルージヒドロキシプロピルPABA、エチルヘキシリージメチルPABA、グリセリルPABA等のPABA誘導体;ホモサラート(homosalate)、エチルヘキシリサリチラート、ジプロピレングリコールサリチラート、TEAサリチラート等のサリチル酸誘導体;ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3またはオキシベンゾン、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6、ベンゾフェノン-8、ベンゾフェノン-9、ベンゾフェノン-12等のベンゾフェノン誘導体;3-ベンジリデンショウノウ、4-メチルベンジリデンショウノウ、ベンジリデンショウノウスルホン酸、メ硫酸ショウノウベンザルコニウム、テレフタリリデンジショウノウスルホン酸、ポリアクリルアミドメチルベンジリデンショウノウ等のベンジリデンショウノウ誘導体;アニソトリアジン、エチルヘキシリトリアジン、ジエチヘキシリブタミドトリアジン、2, 4, 6-トリス(ジイソブチル-4'-アミノベンザルマロナート)-s-トリアジン等のトリアジン誘導体;フェニルベンゾイミダゾールスルホン酸、フェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム等のフェニルベンゾイミダゾール誘導体;ドロメトリゾール(Drometizole)トリシロキサン、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)等のフェニルベンゾトリアゾール誘導体;アントラニル酸メンチル等のアントラニル誘導体;エチルヘキシリジメキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオナート等のイミダゾリン誘導体;ベンザルマロナート官能基を有するポリオルガノシロキサン等のベンザルマロナート誘導体;1, 1-ジカルボキシ(2, 2'-ジメチルプロピル)-4, 4-ジフェニルブタジエン等の4, 4-ジアリールブタジエン誘導体などが例示される。
- [0039] 紫外線散乱剤として、酸化亜鉛、二酸化チタン等が挙げられる。紫外線散乱剤は表面処理(疎水化処理)したものが好ましく用いられる。
- [0040] 有機変性粘土鉱物としては、第4級アンモニウム塩型カチオン変性粘土鉱物などが例示される。
- [0041] 本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、乳液状製品やクリーム状の製品がある。これらの製品は、前記した必須成分および化粧料に通常配合される成分を混

合して常法により製造することができる。

## 実施例

- [0042] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、配合量はすべて質量%で示す。
- [0043] 実施例に先立ち、本発明で用いた試験法および評価法を説明する。
- [0044] [実施例1および比較例1～5、比較例6～13、および実施例2～3]  
下記表1、表2、および表3に示す处方で、日焼け止め化粧料組成物を調製した。
- [0045] 具体的には、表1に示す处方では、(1)～(8)成分[=Aパーツ]に(9)成分[=Bパーツ]を添加して均一分散し、さらにここに(10)～(12)成分[=Cパーツ]を添加して均一分散した後、(13)～(17)成分[=Dパーツ]を徐添して乳化して調製した。
- [0046] 表2に示す处方では、(1)～(13)成分[=Aパーツ]に(14)成分[=Bパーツ]を添加して均一分散し、さらにここに(15)～(17)成分[=Cパーツ]を添加して均一分散した後、(18)～(22)成分[=Dパーツ]を徐添して乳化して調製した。
- [0047] 表3に示す处方では、(1)～(11)成分[=Aパーツ]に(12)～(13)成分[=Bパーツ]を添加して均一分散し、さらにここに(14)～(16)成分[=Cパーツ]を添加して均一分散した後、(17)～(23)成分[=Dパーツ]を徐添して乳化して調製した。
- [0048] 得られた実施例1および比較例1～5、比較例6～13、および実施例2～3の日焼け止め化粧料(試料)について、それぞれ耐水性、乳化安定性、使用性(油っぽくない、さっぱりしている)について下記評価基準により評価した。結果を表1、表2、および表3に示す。
- [0049] [耐水性]  
(試験方法)  
各試料を $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布したPMMA板の315nmの波長での吸光度を30分間流水中に浸した前後で測定し、次式aの値を求めた。
- [0050]  $a = \text{流水後の吸光度} / \text{流水前の吸光度}$   
(評価基準)  
○:aの値が0.95以上  
△:aの値が0.8以上0.95未満

× : aの値が0.8以下

[0051] [乳化安定性]

(試験方法)

ガラス管に各試料をそれぞれ半量充填し、これを45rpmで4時間回転させてその状態を目視により観察した。

(評価基準)

○: 試験前と変化ない

△: 外観上は変化がないが、顕微鏡で観察すると試験前と比較して乳化粒子が巨大化している

× : 外観における変化(乳化不良)が観察される

[0052] [使用性(油っぽさ、べたつき)]

各試料を女性パネル(10名)に実際に使用してもらい、下記評価基準により評価した。

(評価基準)

○: 10名中、8名以上が使用性良好(油っぽくなく、さっぱりしている)と回答した

△: 10名中、5~8名が使用性良好(油っぽくなく、さっぱりしている)と回答した

×: 10名中、5名未満が使用性良好(油っぽくなく、さっぱりしている)と回答した

[0053] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	19	11.5	5	23.99	9	21.99
(2) ジメチルポリシロキサン <sup>(*)1</sup> [(c) 成分]	5	5	5	0.01	15	5
(3) イソノナン酸イソノニル [(d) 成分]	3	3	3	3	3	0.01
(4) イソステアリン酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
(5) トリメチルシロキシケイ酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(6) メトキシケイ酸エチルヘキシル <sup>(*)2</sup> [(a) 成分]	7.5	15	7.5	7.5	7.5	7.5
(7) オクトクリレン <sup>(*)3</sup> [(b) 成分]	5	5	15	5	5	5
(8) シリコーン鉛分岐型アルキル・POE変性シリコーン(I) <sup>(*)4</sup> [(e) 成分]	1	1	1	1	1	1
(9) 有機変性粘土鉛物 <sup>(*)5</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(10) シリコーン処理酸化亜鉛	15	15	15	15	15	15
(11) 脂肪酸処理二酸化チタン	4	4	4	4	4	4
(12) ポリメチルシルセスキオキサン	6	6	6	6	6	6
(13) イオン交換水	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1
(14) グリセリン	1	1	1	1	1	1
(15) エデト酸三ナトリウム塩	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(16) エチルアルコール(95度)	5	5	5	5	5	5
(17) フェノキシエタノール	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
耐水性	○	△	△	△	○	○
乳化安定性	○	×	×	○	×	×
使用性(油っぽくなく、さっぱりしている)	○	×	×	○	○	○

[0054] [表2]

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	7	19	19	19.99	13	19	19	19
(2) ジメチルポリシロキサン <sup>(*)1)</sup> [(c) 成分]	5	5	5	5	5	5	5	5
(3) イソノナン酸イソノニル [(d) 成分]	15	—	—	3	3	3	3	3
(4) カブリリルメチコン	—	3	—	—	—	—	—	—
(5) セバシン酸ジイソプロピル	—	—	3	—	—	—	—	—
(6) イソステアリン酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
(7) トリメチルシロキシケイ酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(8) メトキシケイ皮酸エチルヘキシル <sup>(*)2)</sup> [(a) 成分]	7.5	0.1	15	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
(9) オクトクリレン <sup>(*)3)</sup> [(b) 成分]	5	5	5	5	5	5	5	5
(10) シリコーン鎖分岐型アルキル・POE変性シリコーン <sup>(*)4)</sup> [(e) 成分]	1	1	1	0.01	7	—	—	—
(11) POE変性シリコーン <sup>(*)5)</sup>	—	—	—	—	—	1	—	—
(12) アルキル・POE変性シリコーン <sup>(*)6)</sup>	—	—	—	—	—	1	—	—
(13) シリコーン鎖分岐型POE変性シリコーン <sup>(*)8)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	1
(14) 有機変性粘土鉱物 <sup>(*)5)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(15) シリコーン処理酸化亜鉛	15	15	15	15	15	15	15	15
(16) 脂肪酸処理二酸化チタン	4	4	4	4	4	4	4	4
(17) ポリメチルシルセスキオキサン	6	6	6	6	6	6	6	6
(18) イオン交換水	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1
(19) グリセリン	1	1	1	1	1	1	1	1
(20) エデト酸三ナトリウム塩	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(21) エチルアルコール(95度)	5	5	5	5	5	5	5	5
(22) フェノキシエタノール	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
耐水性	△	○	○	○	×	○	○	○
乳化安定性	○	×	×	×	○	×	△	△
使用性(油っぽくなく、さっぱりしている)	×	△	△	○	×	○	○	○

[0055] [表3]

	実施例 2	実施例 3
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	16.7	24.5
(2) ジメチルポリシロキサン <sup>(*)1)</sup> [(c) 成分]	5	—
(3) ジメチルポリシロキサン <sup>(*)9)</sup> [(c) 成分]	—	3
(4) イソノナン酸イソノニル [(d) 成分]	5	—
(5) エチルヘキサン酸エチルヘキシル [(d) 成分]	—	5
(6) イソステアリン酸	0.25	0.25
(7) トリメチルシロキシケイ酸	2.5	2.5
(8) メトキシケイ皮酸エチルヘキシル <sup>(*)2)</sup> [(a) 成分]	2.5	5
(9) オクトクリレン <sup>(*)3)</sup> [(b) 成分]	8	2
(10) シリコーン鎖分岐型アルキル・POE変性シリコーン <sup>(*)4)</sup> [(e) 成分]	1	1
(11) シリコーン鎖分岐型POE変性シリコーン <sup>(*)8)</sup>	0.5	—
(12) 有機変性粘土鉱物 <sup>(*)5)</sup>	—	0.2
(13) 架橋型ポリエーテル変性シリコーン <sup>(*)10)</sup>	2	—
(14) シリコーン処理酸化亜鉛	15	15
(15) 脂肪酸処理二酸化チタン	4	4
(16) ポリメチルシルセスキオキサン	6	6
(17) イオン交換水	25.1	20.3
(18) グリセリン	1	1
(19) エデト酸三ナトリウム塩	0.1	0.1
(20) エチルアルコール(95度)	5	5
(21) フェノキシエタノール	0.35	0.35
(22) トリエタノールアミン	—	1.8
(23) フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 <sup>(*)11)</sup>	—	3
耐水性	○	○
乳化安定性	○	○
使用性(油っぽくなく、さっぱりしている)	○	○

- [0056] なお表1～3中、以下に示す化合物は下記製品を用いた。
- [0057] ジメチルポリシロキサン(\*1):「KF96A-6cs」(信越化学工業(株)製)、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル(\*2):「パルソールMCX」(DSMニュートリションジャパン(株)製)、オクトクリレン(\*3):「パルソール340」(DSMニュートリションジャパン(株)製)、シリコーン鎖分岐型アルキル・POE変性シリコーン(I)(\*4):「KF6038」(信越化学工業(株)製)、有機変性粘土鉱物(\*5):「ベントン38VCG」(エレメンティススペシャリティーズ)、POE変性シリコーン(\*6):「KF6013」(信越化学工業(株)製)、アルキル・POE変性シリコーン(\*7):「アビルEM90」(ゴールドシュミット社製)、シリコーン鎖分岐型POE変性シリコーン(\*8):「KF6028」(信越化学工業(株)製)、ジメチルポリシロキサン(\*9):「KF96A-5000cs」(信越化学工業(株)製)、架橋型ポリエーテル変性シリコーン(\*10):「KSG210」(信越化学工業(株)製)、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(\*11):「Eusolex232」(メルク社製)。
- [0058] 表1～2、および表3の結果から明らかなように、(a)～(e)成分を含有する本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、紫外線防御能(日焼け止め効果)、耐水性、乳化安定性、および使用性(油っぽくない、べたつかない)のすべての項目において優れた効果を奏する。

## 請求の範囲

- [1] (a) メキシケイ皮酸エステルを0.2~14質量%、(b) オクトクリレンを0.02~14質量%、(c) ジメチルポリシロキサンを0.2~14質量%と、(d) 次式:  $R_1 COOR_2$  (式中、 $R_1$  は炭素原子数5~11のアルキル基を示し、 $R_2$  は炭素原子数3~11のアルキル基を示す) で表されるモノエステル油を0.02~14質量%、および(e) シリコーン鎖分岐型アルキル・ポリオキシエチレン変性シリコーンを0.02~6質量%含有する、油中水型乳化日焼け止め化粧料。
- [2] (a) 成分がメキシケイ皮酸エチルヘキシルである、請求項1記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。
- [3] (d) 成分がイソカルボン酸とイソアルコールとのエステルであり、 $R_1$  と  $R_2$  の炭素原子数が各々7~10である、請求項1または2記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/051787

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*A61K8/37(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/891  
(2006.01)i, A61K8/894(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)

*A61K8/37, A61K8/06, A61K8/40, A61K8/891, A61K8/894, A61Q17/04*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

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.
Y	<i>JP 2005-206573 A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), Par. No. [0151]; example 117 (Family: none)</i>	1-3
Y	<i>JP 2001-039819 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; Par. Nos. [0003] to [0004], [0007] &amp; DE 60001693 T2 &amp; EP 1072627 A2 &amp; JP 3724988 B2 &amp; KR 20010015478 A &amp; US 6576623 B1</i>	1-3

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  
*24 April, 2007 (24.04.07)*

Date of mailing of the international search report  
*15 May, 2007 (15.05.07)*

Name and mailing address of the ISA/  
*Japanese Patent Office*

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/051787

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-161698 A (Kose Corp.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0005], [0007], [0021] & CN 1504180 A & HK 1065259 A1 & KR 20040042876 A & US 2004/137025 A1	1-3
A	WO 2003/028690 A1 (BEIERSDORF AG.), 10 April, 2003 (10.04.03), Example 80 & DE 10148301 A1 & DE 10148302 A1 & DE 10148313 A1 & DE 10148314 A1 & DE 10150619 A1 & DE 10155960 A1 & EP 1434562 A1 & JP 2005/508919 A & US 2004/258721 A1	1-3
E, A	WO 2007/017921 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 15 May, 2007 (15.05.07), Example 2 (Family: none)	1-3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/051787

The range of "a branched-silicone-chain type alkyl- and polyoxyethylene-modified silicone" set forth in claim 1 is unclear, though the whole of the description has been examined. Thus, claim 1 does not satisfy the requirement of clarity as provided for in PCT Article 6.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/37(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/40(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i,  
A61K8/894(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/37, A61K8/06, A61K8/40, A61K8/891, A61K8/894, 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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-206573 A (日本精化株式会社), 2005.08.04 【0151】(実施例 117) (ファミリなし)	1-3
Y	JP 2001-039819 A (信越化学工業株式会社), 2001.02.13 特許請求の範囲, 【0003】-【0004】 , 【0007】 & DE 60001693 T2 & EP 1072627 A2 & JP 3724988 B2 & KR 20010015478 A & US 6576623 B1	1-3

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  24.04.2007	国際調査報告の発送日  15.05.2007
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 天野 貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3452 4C 9444

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-161698 A (株式会社コーセー), 2004.06.10 請求項1-5, 【0005】 , 【0007】 , 【0021】 & CN 1504180 A & HK 1065259 A1 & KR 20040042876 A & US 2004/137025 A1	1-3
A	WO 2003/028690 A1 (BEIERSDORF AG), 2003.04.10 実施例80 & DE 10148301 A1 & DE 10148302 A1 & DE 10148313 A1 & DE 10148314 A1 & DE 10150619 A1 & DE 10155960 A1 & EP 1434562 A1 & JP 2005/508919 A & US 2004/258721 A1	1-3
E A	WO 2007/017921 A1 (株式会社資生堂), 2007.05.15 実施例2 (ファミリなし一)	1-3

- 請求の範囲 1 に記載された「シリコーン鎖分岐型アルキル・ポリオキシエチレン変性シリコーン」は、明細書全体を参照してもその範囲が不明確であるから、請求の範囲 1 は PCT 第 6 条における明確性の要件を欠いている。