202440062

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202440062 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：112150609 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.： *A61K8/49* *(2006.01)* *A61K8/06* *(2006.01)*
A61K8/44 *(2006.01)* *A61K8/81* *(2006.01)*
A61Q17/04 *(2006.01)*

(30)優先權：2022/12/27 日本 2022-209737

(71)申請人：日商高絲股份有限公司 (日本) KOSE CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：渡邊巧 WATANABE, TAKUMI (JP) ；大谷紘平 OTANI, KOHEI (JP) ；羽山慶一 HAYAMA, KEIICHI (JP) ；井尾祐斗 IO, YUTO (JP) ；渡辺恵悟 WATANABE, KEIGO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

水中油型乳化組成物

(57)摘要

本發明課題為提供一種水中油型乳化組成物，其塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。解決該課題的水中油型乳化組成物，其特徵為：

含有以下成分(A)～(E)；

(A)(甲基)丙烯酸•(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物

(B)(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物

(C)在 25℃為液狀的酯油 15 ～ 35 質量%

(D)疏水化處理金屬氧化物 9 ～ 20 質量%

(E)在 25℃為固體的紫外線吸收劑；

前述成分(A)及前述成分(B)的合計含量(A)+(B)為 0.2 ～ 0.9 質量%，

前述成分(B)相對於前述成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為 1 ～ 50。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

水中油型乳化組成物

【中文】

本發明課題為提供一種水中油型乳化組成物，其塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。解決該課題的水中油型乳化組成物，其特徵為：

含有以下成分(A)～(E)；

(A)(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物

(B)(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物

(C)在25℃為液狀的酯油15～35質量%

(D)疏水化處理金屬氧化物9～20質量%

(E)在25℃為固體的紫外線吸收劑；

前述成分(A)及前述成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.2～0.9質量%，

前述成分(B)相對於前述成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為1～50。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水中油型乳化組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於一種水中油型乳化組成物。

【先前技術】

【0002】近年來，具有各種機能的組成物的開發已在進行，例如以水中油型乳化組成物來說，有文獻提出像是在UVA(波長320～400nm的長波長紫外線)、UVB(波長290～320nm的中波長紫外線)之下保護肌膚這樣具有高紫外線防禦效果的水中油型乳化組成物等。此外，已開發出具有紫外線防禦效果，同時假想各種使用場景，化妝膜不會因為水或汗等而脫落的耐久性也優異的水中油型乳化組成物，並且被廣泛使用於粉底或防曬乳等。

【0003】在這些具有紫外線防禦效果的水中油型乳化組成物中，使用了紫外線吸收劑或金屬氧化物。尤其是甲氧基桂皮酸乙基己酯(對甲氧基桂皮酸2-乙基己酯)，由於固體紫外線吸收劑的溶解性優異、本身在UVB區也具有吸收波長，因此被廣泛使用。然而近年來，因為消費者的喜好，希望開發出不含甲氧基桂皮酸乙基己酯的組成物。目前已經有甲氧基桂皮酸乙基己酯的含量雖少也能發揮出紫外線防禦效果的組成物的檢討，例如有文獻提出一種水中

油型乳化化妝料，含有在25℃為固態的非水溶性有機紫外線吸收劑、液態油劑、丙烯醯胺系聚合物、疏水化處理的微粒子金屬氧化物，並且對甲氧基桂皮酸2-乙基己酯及奧克立林的合計含量為在水中油型乳化化妝料總量中含2質量%以下(例如專利文獻1)等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2021-155417號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】但是，專利文獻1所記載的技術雖然紫外線防禦效果優異，然而在塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出及耐久性方面仍有不足的情形。

【0006】具有紫外線防禦效果的水中油型乳化組成物，使用於防曬乳或粉底等的防曬用途的化妝料的情形很多。這些化妝料，不僅可使用於身體，還可使用於臉部，因此需要輕薄完妝的顧客也很多。在這樣的背景之下，對肌膚沒有負擔感，覺得想要重複使用般的良好使用感會受到喜愛，而需要強烈的塗佈時的水潤使用感。紫外線防禦效果高的水中油型乳化組成物，會因為摻合紫外線吸收劑或金屬氧化物，而對肌膚造成顯著負擔感，因此特別需要水潤的使用感。

所以，本發明目的為提供一種水中油型乳化組成物，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。

【0007】為了不含甲氧基桂皮酸乙基己酯(對甲氧基桂皮酸2-乙基己酯)而得到足夠的紫外線防禦效果，需要含有一定量以上在25℃為固體的紫外線吸收劑或金屬氧化物。於是，本發明人等在檢討實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯且具有足夠的紫外線防禦效果的水中油型乳化組成物的過程中，直接面對了在含有一定量以上的固體紫外線吸收劑或金屬氧化物的情況，會發生塗佈時的水潤使用感降低或固體紫外線吸收劑析出，無法確保作為製劑的良好使用感及功能的問題。此外，為了提升安定性會有摻合耐鹽效果高的水溶性高分子的情形，然而在本發明中，以(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物等的泛用的耐鹽性水溶性高分子極難實現令人滿意的塗佈時的水潤使用感，乳化安定性或耐久性也不足。另外，還直接面對了若欲以水中油型乳化組成物來提高紫外線防禦效果，則必須大量摻合紫外線吸收劑或金屬氧化物，這些物質會拘束乳化因子，在乳化程序中轉相成油中水型，無法得到水中油型乳化組成物的問題。

[用於解決課題的手段]

【0008】本發明人等鑑於這樣的實際狀況而鑽研檢討，結果發現，含有在25℃為固體的紫外線吸收劑，特定

量的疏水化處理金屬氧化物及特定量的在25℃為液狀的酯油，並將(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物與(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物的合計含量及比率定在特定範圍的水中油型乳化組成物，在製造時不會轉相，乳化安定性優異，而且即使隨著時間經過，固體紫外線吸收劑也不會析出，同時塗佈時的水潤使用感、耐久性及紫外線防禦效果也優異，而完成了本發明。

【0009】亦即本發明提供以下各項。

[1]

一種水中油型乳化組成物，其係

含有以下成分(A)～(E)；

(A)(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物

(B)(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物

(C)在25℃為液狀的酯油　15～35質量%

(D)疏水化處理金屬氧化物　9～20質量%

(E)在25℃為固體的紫外線吸收劑；

前述成分(A)及前述成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.2～0.9質量%，

前述成分(B)相對於前述成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為1～50。

[2]

如[1]之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳

化組成物實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯。

[3]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其中前述成分(A)為(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚甲基丙烯酸酯)共聚物。

[4]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其中

前述成分(E)為選自由二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪、4-第三丁基-4'-甲氧基二苯甲醯基甲烷、甲酚曲唑三矽氧烷、二甲氧基亞苄基二氧代咪唑啶丙酸2-乙基己酯及2-羥基-4-甲氧基二苯酮所成的群組中的一種或兩種以上。

[5]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其中進一步含有成分(F)乙醇。

[6]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物實質上不含界面活性劑。

[7]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其在30℃的黏度為5,000～10,000mPa·s。

[8]

如[1]或[2]之水中油型乳化組成物，其中前述水中油

型乳化組成物為使用於防曬用途的化妝料。

[發明之效果]

【0010】本發明的水中油型乳化組成物，其乳化安定性優異、在25℃為固體的紫外線吸收劑不會析出，同時塗佈時的水潤使用感、耐久性及紫外線防禦效果優異。

【0011】此外，依據本發明，可提供一種水中油型乳化組成物，即使實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯(對甲氧基桂皮酸2-乙基己酯)也能發揮出足夠的紫外線防禦效果，同時乳化安定性、塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出及耐久性優異。

【0012】此外，依據本發明，可提供一種水中油型乳化組成物，即使實質上不含界面活性劑也能發揮出足夠的乳化安定性，同時塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性、紫外線防禦效果優異。

【實施方式】

【0013】以下針對適合用來實施本發明的實施形態作說明。此外，以下說明的實施形態，是表示本發明代表性的實施形態的一個例子，本發明的範圍不會被其狹隘地解釋。另外，在本說明書中，只要沒有特別註明，百分率是由質量來計算的表示。另外，各數值範圍(～)的上限值(以下)與下限值(以上)可依照需要任意組合。在本說明書中，表示範圍的「X～Y」包含了X及Y，意指「X以上Y以

下」。

【0014】

<成分(A):(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物>

本發明所可使用的成分(A)之酯共聚物，是由(甲基)丙烯酸與聚氧乙烯烷基醚之酯，及選自(甲基)丙烯酸或其簡單酯之中的一種以上的單體所形成的共聚物。

【0015】前述成分(A)，是藉由選自由(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸烷酯所成的群組之單體(a)與由(甲基)丙烯酸聚氧伸烷基烷基醚所成之單體(b)共聚合所得到。聚合樣式並未受到特別限制，可為嵌段聚合、隨機聚合等的任一者。另外，還可含有其他單體，亦可具有交聯構造。在含有其他單體的情況，其他單體以相對於全單體未達10莫耳%(下限0莫耳%)為佳，5莫耳%以下(下限0莫耳%)為較佳，1莫耳%以下(下限0莫耳%)為更佳。此處，結構單元(a)、結構單元(b)的含量，與製造階段的單體(a)、單體(b)的添加量一致。

【0016】結構單元(a)與結構單元(b)的含有比並未受到特別限定，例如以莫耳比計，結構單元(a)：結構單元(b)=1：100～100：1。

【0017】此外，在本說明書中，(甲基)丙烯酸，是表達包含丙烯酸及甲基丙烯酸之任一者。

【0018】(甲基)丙烯酸烷酯之中，烷酯的烷基宜為碳數1～22，較佳為碳數1～18，更佳為1～8。(甲基)丙烯酸

烷酯，可列舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯等。

【0019】(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之中，聚環氧乙烷的加成莫耳數宜為10～30，較佳為12～25，更佳為20～25。

【0020】(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之中，烷基醚的烷基宜為碳數12～24，更佳為碳數16～22。(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)，具體而言，以丙烯酸與聚氧乙烯(20)硬脂基醚之酯、甲基丙烯酸與聚氧乙烯(20)硬脂基醚之酯、丙烯酸與聚氧乙烯(25)山萮基醚之酯、甲基丙烯酸與聚氧乙烯(25)山萮基醚之酯為較佳，甲基丙烯酸與聚氧乙烯(25)山萮基醚之酯為更佳。此外，括弧內的數值代表環氧乙烷的加成莫耳數。

【0021】成分(A)之酯共聚物，更具體而言，可例示丙烯酸酯/甲基丙烯酸聚氧乙烯(20)鯨蠟基醚共聚物、丙烯酸酯/甲基丙烯酸聚氧乙烯(20)硬脂基醚共聚物、丙烯酸酯/甲基丙烯酸聚氧乙烯(25)山嵛基醚共聚物等的(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸烷酯/(甲基)丙烯酸聚氧乙烯烷基醚共聚物等。此外，括弧內的數值代表環氧乙烷的加成莫耳數。

【0022】尤其，從乳化安定性或塗佈時的水潤使用感的觀點看來，成分(A)以(丙烯酸酯/甲基丙烯酸硬脂酯)共聚物、(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚甲基丙烯酸酯)共聚物為佳，(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚甲基丙烯酸酯)共聚物為較佳，(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物為更佳。其市

售品，丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯聚氧乙烯(20)硬脂基醚共聚物((丙烯酸酯/硬脂醇聚醚-20甲基丙烯酸酯)共聚物)可例示例如商品名：ACULYN (註冊商標)22(Rohm and Haas公司製)、丙烯酸酯/甲基丙烯酸聚氧乙烯(25)山嵛基醚共聚物((丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物)可例示例如商品名：ACULYN 28(Rohm and Haas公司製)、商品名：NOVETHIX(註冊商標) L-10(Lubrizol公司製))等。

【0023】成分(A)通常能夠以鹼性物質中和來使用。此時所使用的鹼性物質，可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺等的烷醇胺；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂等的無機鹼；L-精胺酸等的鹼性胺基酸等。這些鹼性物質，只要添加足以將成分(A)中和的量即可，鹼性物質的添加量，相對於成分(A)，例如以20～150質量%為佳。

【0024】本發明的成分(A)的含量並未受到特別限定，下限以0.01質量%(以下簡記為%)以上為佳，0.02%以上為較佳，0.04%以上為更佳，0.05%以上又更佳。另外，上限以0.5%以下為佳，0.3%以下為較佳，0.25%以下為更佳，0.2%以下又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較佳。

【0025】本發明的成分(A)的含量並未受到特別限定，以0.01～0.5%為佳，0.02～0.3%為較佳，0.04～0.25%為更佳，0.05～0.2%又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較

佳。

【0026】

<成分(B)：(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物>

本發明所可使用的成分(B)，是由丙烯酸羥乙酯與丙烯醯基二甲基牛磺酸酸的鈉鹽形成的共聚物。(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物的市售品，可列舉例如SIMULGEL FL(SEPPIC公司製)等。

【0027】本發明的成分(B)的含量並未受到特別限定，下限以0.2%以上為佳，0.24%以上為較佳，0.25%以上為更佳，0.3%以上又更佳。另外，上限以未達0.9%為佳，0.8%以下為較佳，0.7%以下為更佳，0.6%以下又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較佳。

【0028】本發明的成分(B)的含量並未受到特別限定，以0.2%以上未達0.9%為佳，0.24～0.8%為較佳，0.25～0.7%為更佳，0.3～0.6%又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較佳。

【0029】在本發明中，成分(A)及成分(B)的合計含量(A)+(B)，從乳化安定性等的觀點看來，下限以0.2%以上，0.25%以上為佳，0.3%以上為較佳，0.35%以上為更佳，0.4%以上又更佳。另外，從塗佈時的水潤使用感或耐久性的觀點看來，上限以0.9%以下，0.85%以下為佳，

0.8%以下為較佳，0.7%以下為更佳，0.6%以下又更佳。

【0030】在本發明中，成分(A)及成分(B)的合計含量(A)+(B)，以0.2～0.9%，0.25～0.85%為佳，0.3～0.8%為較佳，0.35～0.7%為更佳，0.4～0.6%又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較佳。

【0031】在本發明中，成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)，從塗佈時的水潤使用感或乳化安定性、耐久性的觀點看來，下限以1以上，2以上為佳，2.5以上為較佳，3以上為更佳。另外，從乳化安定性等的觀點看來，上限以50以下，40以下為佳，30以下為較佳，20以下為更佳，10以下又更佳。

【0032】在本發明中，成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)，以1～50，2～40為佳，2.5～30為較佳，3～20為更佳，3～10又更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性等更加優異，故為較佳。

【0033】

<成分(C)：在25℃為液狀的酯油>

本發明所可使用的成分(C)，是由直鏈或支鏈脂肪酸與直鏈或支鏈的一價或多元醇所形成的酯。此處，在25℃為液狀，是指在25℃、1大氣壓下，以B型黏度計(No.2轉子)測得的黏度值為7000mPa·s以下。

【0034】本發明的成分(C)，只要是在25℃為液狀的

酯油，則並未受到特別限定，例如不論動物油、植物油、合成油等的起源，可例示荷荷芭油、安息香酸烷基(C12～C15)酯、2-乙基己酸鯨蠟酯、異壬酸異壬酯、異壬酸異十三烷基酯、肉豆蔻酸異丙酯、棕櫚酸異丙酯、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、異壬酸異十三烷基酯、油酸乙酯、三2-乙基己酸甘油酯、二癸酸丙二醇酯、二癸酸新戊二醇酯、三異硬脂酸聚甘油-2酯、三山萮酸甘油酯、蘋果酸二異硬脂酯、對(二甲胺基)安息香酸乙基己酯、水楊酸乙基己酯、琥珀酸二(乙基己酯)、三(辛酸·癸酸)甘油酯、羥基硬脂酸2-乙基己酯、棕櫚酸乙基己酯、二異硬脂酸聚甘油-2酯、四異硬脂酸聚甘油-2酯、二(乙基己酸)新戊二醇酯、四(乙基己酸)季戊四醇酯、泌脂酸二異丙酯、己二酸二丁酯、碳酸二辛酯、生育酚乙酸酯、橄欖油、蓖麻油、貂油、夏威夷豆油、白芒花籽油、玫瑰果油、米糠油、酪梨油等。

【0035】本發明的成分(C)，從提高塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑的溶解性的觀點看來，分子量以200～1000為佳，200～800為較佳，200～500為更佳。可列舉例如安息香酸烷基(C12～C15)酯、二癸酸丙二醇酯、二癸酸新戊二醇酯、異壬酸異壬酯、異壬酸異十三烷基酯、2-乙基己酸鯨蠟酯、三2-乙基己酸甘油酯、三異硬脂酸聚甘油-2酯、三(辛酸·癸酸)甘油酯、羥基硬脂酸2-乙基己酯、蘋果酸二異硬脂酯、泌脂酸二異丙酯、碳酸二辛酯、己二酸二丁酯、水楊酸乙基己酯等。尤其，從塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑的溶解性優異、固體紫

外線吸收劑不會析出方面發揮出特別優異的效果看來，以安息香酸烷基(C12～C15)酯、二辛酸丙二醇酯為較佳。成分(C)可使用例如FINSOLV TN(Innospec Performance Chemicals Europe Limited公司製)、NIKKOL PDD(日本SURFACTANT工業公司製)等的市售品。這些可因應必要使用一種或兩種以上。

【0036】在本發明中，成分(C)只要是在25℃為液狀的酯油，則並未受到特別限定，從提高塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑的溶解性的觀點看來，IOB值以0.1～0.5為佳，0.1～0.4為較佳，0.1～0.3為更佳。IOB值，是指將有機化合物的極性程度以無機性(inorganic)與有機性(organic)的平衡來表示的指標，以IOB值=無機性值/有機性值來表示，該值愈大的化合物，是愈親水性的化合物，值愈小，可說是親油性的化合物。

【0037】本發明的成分(C)的含量，從塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性或紫外線防禦效果的觀點看來，下限為15%以上，以17%以上為佳，19%以上為較佳。從塗佈時的水潤使用感或耐久性、乳化安定性等的觀點看來，上限為35%以下，以33%以下為佳，30%以下為較佳。

【0038】本發明的成分(C)的含量為15～35%，以17～33%為佳，19～30%為較佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出、乳化安定性、耐久性、紫外線防禦效果更加優異，故為適合。

【0039】

<成分(D)：疏水化處理金屬氧化物>

本發明所可使用的成分(D)，是藉由使用疏水化處理劑對於金屬氧化物表面作被覆處理，以提升在油相中的分散性的成分。

【0040】本發明的金屬氧化物，只要是藉由將UVB～UVA(290～400nm)的廣範圍紫外線吸收，散射、反射、消光等來隔絕紫外線的金屬氧化物，且通常可使用於化妝料、準藥物、藥物等，則並未受到特別限定，從容易從市面上購得看來，適合者可列舉選自氧化鋅、氧化鈦、氧化鈰、氧化鐵及氧化鉻所成的群組中的一種以上。前述金屬氧化物並未受到特別限定，從紫外線防禦效果等的觀點看來，以選自氧化鋅、氧化鈦及氧化鈰所成的群組中的一種以上為佳。另外，前述金屬氧化物可含有正二價以上的微量元素，可讓鐵、鋯、鈣、錳、鎂、釔等的金屬單獨或將兩種以上適當地組合含於前述金屬氧化物中。

【0041】前述金屬氧化物的粒徑並未受到特別限定，從紫外線防禦效果等的觀點看來，平均粒徑以1nm～1μm為佳，3nm～100nm為較佳，5nm～50nm為更佳。

此外，在本發明中，平均粒徑能夠以由穿透式電子顯微鏡影像的影像解析法所得到的平均粒徑來測定。

在載玻片上將試樣約10mg以1-丙醇混練，使其充分分散，得到分散物。將分散物塗展開來，而得到薄膜狀試樣。將試樣薄膜放置於貼有支持膜的穿透式電子顯微鏡

(TEM)測定用載網。將載網(乾燥塗膜)設置於穿透式電子顯微鏡裝置(S-4800，日立HighTechnologies股份有限公司)，進行觀察，得到顯現各個粒子的乾燥塗膜影像。將該乾燥塗膜表面的影像，以影像解析式粒度分佈測定裝置(Mac-View，Mountech股份有限公司)，對於待測粒子各1000個進行影像處理，進行粒徑的測定。

藉此，藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)影像的影像解析，可得到試樣(粉體)的平均粒徑D50。

【0042】前述金屬氧化物的形狀並未受到特別限定，可列舉例如粒狀、球狀、板狀、紡錘狀、樹枝狀、氣球狀等，從紫外線防禦效果等的觀點看來，以粒狀、球狀、板狀、紡錘狀為佳。

【0043】前述金屬氧化物並未受到特別限定，在市面販售的氧化鋅有例如FINEX-25、FINEX-50、FINEX-75(堺化學公司製)、MZ300系列、MZ500系列、MZ700系列(TAYCA公司製)、ZnO-350(住友大阪水泥公司製)等。在市面販售的氧化鈦有TTO-55系列、TTO-51系列(石原產業公司製)、JR系列、JA系列(TAYCA公司製)等。另外，氧化鈰可列舉Nikki公司或Seimi Chemical公司所販賣的高純度鈰。

【0044】成分(D)之疏水化處理劑，只要是通常可使用於化妝料、準藥物、藥物等的藥劑，則並未受到特別限定，可列舉例如聚矽氧處理劑、氟處理劑、有機鈦酸酯處理劑、脂肪酸處理劑、卵磷脂處理劑、胺基酸處理劑、醯

基化胺基酸處理劑等。其中，從乳化安定性等的觀點看來，以選自聚矽氧處理劑、有機鈦酸酯處理劑、脂肪酸處理劑及醯基化胺基酸處理的一種以上為佳，進一步以選自聚矽氧處理劑、有機鈦酸酯處理劑及醯基化胺基酸處理的一種以上為特佳。

【0045】聚矽氧處理劑，可列舉低聚合度二甲基聚矽氧烷、高聚合度二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷等的鏈狀聚矽氧烷類、胺基變性聚矽氧烷、烷基變性聚矽氧烷、烷氧基變性聚矽氧烷等的變性聚矽氧烷類、三甲基矽氧基矽酸或丙烯酸-聚矽氧接枝共聚物等的聚矽氧樹脂類、聚矽氧橡膠類、部分或全交聯有機聚矽氧烷類、矽烷化劑類、矽烷偶合劑類等，可使用選自這些所成的群組中的一種以上。

【0046】矽烷偶合劑並未受到特別限定，以三烷氧基烷基矽烷為佳。三烷氧基烷基矽烷，是在矽原子上鍵結三個烷氧基與一個烷基的化合物，並且藉由該烷氧基與粉體表面的羥基等發生反應，而將粉體表面化學修飾。該三烷氧基烷基矽烷中，烷氧基以碳數1～3之烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基等為佳。另外，該三烷氧基烷基矽烷中，烷基以碳數6～18之烷基，如己基、辛基、癸基、十八烷基等為佳。這樣的三烷氧基烷基矽烷，可列舉例如三甲氧基己基矽烷、三甲氧基辛基矽烷、三甲氧基癸基矽烷、三甲氧基十八烷基矽烷、三乙氧基己基矽烷、三乙氧基辛基矽烷(OTS)、三乙氧基癸基矽烷、三乙氧基十八烷

基矽烷等。其中，從乳化安定性的觀點看來，以選自由三甲氧基辛基矽烷及三乙氧基辛基矽烷(OTS)所成的群組中的一種以上為較佳。

【0047】有機鈦酸酯處理劑，可列舉長鏈羧酸型、焦磷酸型、亞磷酸型、胺基酸型等的鈦酸烷基酯等，以具有碳數8～24之烷基的鈦酸烷基酯為佳。前述鈦酸烷基酯，具體而言，長鏈羧酸型鈦酸烷基酯可列舉異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯(ITT)、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯醯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯醯基鈦酸酯、二異硬脂醯基伸乙基鈦酸酯等，焦磷酸型鈦酸烷基酯可列舉四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙(二(十三烷基)亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二(十三烷基)亞磷酸酯)鈦酸酯等，亞磷酸型鈦酸烷基酯可列舉異丙基三(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)伸乙基鈦酸酯等，胺基酸型鈦酸烷基酯可列舉異丙基三(N-醯胺乙基·胺乙基)鈦酸酯等。

【0048】脂肪酸處理劑，可列舉脂肪酸或其金屬鹽等，其中，從成分(D)的再分散性等的觀點看來，脂肪酸的碳數以12～18為佳，另外，其鹽，可列舉例如鈣、鎂、鋅、鋁等，以鋁鹽為佳。其中，以硬脂酸或其金屬鹽為特佳。

【0049】胺基酸處理劑，可列舉例如脯胺酸、羥基脯胺酸、丙胺酸、甘胺酸、肌胺酸、離胺酸、天門冬胺酸、

麩胺酸等，包括其鹽。

【0050】醯基化胺基酸處理劑沒有受到特別限制，構成醯基的脂肪酸以碳數6～23之脂肪酸為佳，碳數8～20之脂肪酸為較佳，尤其，以硬脂醯基麩胺酸、月桂醯基天門冬胺酸、二月桂醯基麩胺酸離胺酸、月桂醯基離胺酸為特佳。

【0051】成分(D)的疏水化處理，從乳化安定性、塗佈時的水潤使用感、耐久性、紫外線防禦效果的觀點看來，以選自甲基聚矽氧烷(二甲矽油)處理、三乙氧基辛基矽烷(OTS)處理、異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯(ITT)處理、硬脂酸處理、月桂醯基離胺酸處理的一種以上為佳。

【0052】成分(D)的疏水化處理的方法並無特別限制，可藉由通常周知的方法來製造。例如藉由在溶劑中添加疏水化處理劑與待實施處理的粉體粒子，以球磨機等攪拌處理之後，因應必要重複乾燥，水洗、過濾，除去雜質之後，乾燥、粉碎，可得到目標疏水化處理粉體。另外，還可以多種表面處理劑化合物同時進行表面處理，或可預先任一種化合物表面處理之後，進一步以其他化合物表面處理。對金屬氧化物的疏水化處理劑的處理量並未受到特別限定，從乳化安定性或塗佈時的水潤使用感、耐久性或紫外線防禦效果的觀點看來，以5～40%為佳，10～35%為較佳。

【0053】本發明的成分(D)的含量，從耐久性或紫外線防禦效果的觀點看來，下限為9%以上，以10%以上為

佳，12%以上為較佳。另外，從塗佈時的水潤使用感或乳化安定性等的觀點看來，上限為20%以下，以19%以下為佳，18%以下為較佳。

【0054】本發明的成分(D)的含量為9～20%，以10～19%為佳，12～18%為較佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、耐久性、紫外線防禦效果更加優異，故為適合。

【0055】

<成分(E)：在25℃為固體的紫外線吸收劑>

本發明所可使用的成分(E)，只要是化妝料、準藥物、藥物等中可含有的成分即可，以選自不溶於水且易溶於油的紫外線吸收劑為佳。此處，在25℃下為固體，是指在25℃下不具有流動性。

【0056】成分(E)，可列舉例如二甲氧基亞苄基二氧代咪唑啶丙酸2-乙基己酯、二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪、甲酚曲唑三矽氧烷、4-第三丁基-4'-甲氧基二苯甲醯基甲烷、2-羥基-4-甲氧基二苯酮等。在本發明中，從耐久性或紫外線防禦效果的觀點看來，以選自二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪及甲酚曲唑三矽氧烷所成的群組中的一種以上為較佳。此外，以

選自由二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪及甲酚曲唑三矽氧烷所成的群組中的兩種以上為更佳，三種以上又更佳。前述兩種以上或三種以上的組合並未受到特別限定，三種以上的組合之中，以二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪及2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪的組合，或二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪及甲酚曲唑三矽氧烷的組合為特佳。

此處的成分(E)，二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯可使用Uvinul Aplus(BASF公司製)；2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪可使用Tinosorb S(BASF公司製)；2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪可使用Uvinul T-150(BASF公司製)；4-第三丁基-4'-甲氧基二苯甲醯基甲烷，可使用PARSOL 1789(DSM公司製)等的市售品。

【0057】本發明的成分(E)的含量並未受到特別限定，從紫外線防禦效果等的觀點看來，下限以1%以上為佳，2%以上為較佳，4%以上為更佳。另外，固體紫外線吸收劑不會析出、乳化安定性、塗佈時的水潤使用感的觀點看來，上限以20%以下為佳，10%以下為較佳，8%以下

為更佳。

【0058】本發明的成分(E)的含量並未受到特別限定，以1～20%為佳，2～10%為較佳，4～8%為更佳。若定在此範圍，則塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出、乳化安定性、紫外線防禦效果更加優異，故為適合。

【0059】

<成分(F)：乙醇>

在本發明中，藉由進一步含有成分(F)，可適當地發揮出塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性，故為較佳。

【0060】本發明的成分(F)的含量並未受到特別限定，下限以1%以上為佳，3%以上為較佳，5%以上為更佳。另外，上限以15%以下為佳，12%以下為較佳，9%以下為更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性更加優異，故為適合。

【0061】本發明的成分(F)的含量並未受到特別限定，以1～15%為佳，3～12%為較佳，5～9%為更佳。藉由定在此範圍，塗佈時的水潤使用感或固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性更加優異，故為適合。

【0062】此外，在本發明中，可製作出即使實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯(對甲氧基桂皮酸2-乙基己酯)紫外線防禦效果也優異的水中油型乳化組成物。在本發明中，從消費者的喜好等的觀點看來，以實質上不含甲氧基

桂皮酸乙基己酯為較佳。此處，在本發明中，實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯，意指在水中油型乳化組成物中含1%以下，以0.5%以下為佳，0.1%以下為較佳，0%(不含)為更佳。

【0063】此外，在本發明中，從更適當地發揮出塗佈時的水潤使用感或耐久性等的觀點看來，以實質上不含界面活性劑為佳。界面活性劑只要是一般可使用於化妝料的界面活性劑即可，可列舉非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等，在本發明中，以實質上不含陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑為較佳。此處，在本發明中實質上不含界面活性劑，是意指水中油型乳化組成物中為0.5%以下，以0.2%以下為較佳，0.1%以下為更佳。

【0064】本發明的水中油型乳化組成物中，除了上述成分以外，在不損害本發明效果的範圍，通常還可含有化妝料、準藥物、藥物等可使用的成分、水、界面活性劑、成分(C)以外的油劑、膠化劑、成分(D)以外的粉體、成分(F)以外的醇類、成分(A)及(B)以外的水溶性高分子、被膜形成劑、樹脂、保濕劑、抗菌劑、香料、消臭劑、鹽類、螯合劑、成分(E)以外的紫外線吸收劑、pH調整劑、清涼劑、植物萃取物、維生素類、胺基酸等的美容成分等。

【0065】本發明中的水中油型乳化組成物可含有水，只要是化妝料、準藥物、藥物等可含有的水即可，並不受特別限制。水可為純化水、溫泉水、深層水或植物的蒸氣

蒸餾水，可因應必要適當地選擇一種以上來使用。另外，含量並未受到特別限定，可適當地因應其他成分的量來含有，在水中油型乳化組成物中可含有大概30～70%。

【0066】就本發明的水中油型乳化組成物的性狀來說，能夠以液狀、膠狀、乳液狀、乳霜狀、半固體狀、固體狀、慕斯狀等的各種形態來實施，其中，為了得到本發明的效果，以製成膠狀為佳。此處，膠狀是指在30℃使用BROOKFIELD型旋轉黏度計測得的黏度為10,000mPa·s以下，宜為9,000mPa·s以下，較佳為8,000mPa·s以下。下限為5,000mPa·s以上，宜為6,000mPa·s以上。

其範圍，在30℃，以5,000～10,000mPa·s為佳，較佳為6,000～9,000mPa·s，更佳為6,000～8,000mPa·s。

【0067】本發明的水中油型乳化組成物，可直接作為最終形態的製劑使用，或將該組成物作為其他成分來混合，製成最終形態的製劑。此處，最終形態的製劑可列舉化妝料的製劑，具體而言，能夠以乳液、乳霜、美容液、護唇膏、防曬乳等的護膚化妝料、粉底、底妝、腮紅、眼影、口紅、唇彩等的彩妝化妝料、潤絲精、髮乳、整髮料等的頭皮或毛髮用的化妝料等各種化妝料來實施。在本發明中，從可更有效地實際感受到本發明效果的觀點看來，以使用於防曬用途的化妝料為佳。此處的防曬用途，只要是防曬品(化妝水、乳霜、乳液、美容液等)、底妝、粉底等發揮出紫外線防禦效果的物品即可適用。另外，其使用方法，可列舉手或手指、棉花來使用的方法、含浸於不織

布等來使用的方法、以噴霧劑、氣霧劑使用的方法等。

【0068】前述化妝料中所含的本發明的水中油型乳化組成物的含量並未受到特別限定，以20～100%為佳。

【0069】

(製造方法)

本發明的水中油型乳化組成物的製造方法，能夠以通常周知的方法來製造，製造機器只要是一般像分散機這樣的分散·乳化機器，則任一者皆可。例如可藉由將成分(A)與成分(B)以分散機混合並且加熱，於其中加入加熱溶解的成分(C)、成分(D)及成分(E)，以分散機均勻混合，冷卻之後，加入成分(F)並且均勻混合來獲得。

【0070】另外，本發明還可採用以下的構成。

<1>

一種水中油型乳化組成物，其係

含有以下成分(A)～(E)；

(A)(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物

(B)(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物

(C)在25℃為液狀的酯油15～35質量%

(D)疏水化處理金屬氧化物9～20質量%

(E)在25℃為固體的紫外線吸收劑；

前述成分(A)及前述成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.2～0.9質量%，

前述成分(B)相對於前述成分(A)的含有質量比例

(B)/(A)為1～50。

<2>

如<1>之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯。

<3>

如<1>或<2>之水中油型乳化組成物，其中前述成分(A)為(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚甲基丙烯酸酯)共聚物。

<4>

如<1>～<3>中任一項之水中油型乳化組成物，其中前述成分(E)為選自由二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪、4-第三丁基-4'-甲氧基二苯甲醯基甲烷、甲酚曲唑三矽氧烷、二甲氧基亞苄基二氧代咪唑啶丙酸2-乙基己酯及2-羥基-4-甲氧基二苯酮所成的群組中的一種或兩種以上。

<5>

如<1>～<4>中任一項之水中油型乳化組成物，其中進一步含有成分(F)乙醇。

<6>

如<1>～<5>中任一項之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物實質上不含界面活性劑。

<7>

如<1>～<6>中任一項之水中油型乳化組成物，其在

30℃的黏度為5,000～10,000mPa·s。

<8>

如<1>～<7>中任一項之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物為使用於防曬用途的化妝料。

[實施例]

【0071】以下根據實施例等進一步詳細說明本技術。此外，以下說明的實施例等，是表示本技術代表性的實施例等的一個例子，本技術的範圍不會被其狹隘地解釋。

【0072】

[實施例1～16及比較例1～13：防曬乳(水中油型)]

依照表1及2所示的組成及下述製造方法調製出防曬乳。對於所得到的防曬乳，依照下述方法評估(a)塗佈時的水潤使用感、(b)固體紫外線吸收劑有無析出(5℃/1M)、(c)乳化安定性、(d)耐久性、(e)紫外線防禦效果，將結果一併揭示於表1～2。

【0073】

【表1】

質量%

No	區分	成分名		實施例													
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	A	(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物	註1	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
2	B	(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物	註2	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
3	高分子比較	(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物	註3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	C	安息香酸烷基(C12～C15)酯(IOB值:0.18,分子量:290.4)		23	23	23	23	23	—	35	15	23	23	23	23	23	23
5		二癸酸丙二醇酯(IOB值:0.26,分子量:384.6)		—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—
6	D	OTS-二甲矽油處理氧化鋅	註4	15	15	15	15	15	15	15	15	8	20	15	15	15	15
7	D比較	氧化鋅	註5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	E	二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯	註6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—	0.25	2.5
9		2,4-雙[(4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪	註7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.5	—	0.5	5
10		2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪	註8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	6.5	0.25	2.5
11		甲酚曲唑三矽氧烷	註9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	F	乙醇		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
13		純化水		殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量
評估項目		成分(C)的含量		23	23	23	23	23	23	35	15	23	23	23	23	23	23
		成分(D)的含量		15	15	15	15	15	15	15	15	8	20	15	15	15	15
		合計含量(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
		含有質量比例(B)/(A)		5	5	5	47	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		(a)塗佈時的水潤使用感		◎	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
		(a1)黏度		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		(a2)平均動摩擦係數		A	B	A	B	B	B	B	A	A	B	A	A	A	B
		(b)固體紫外線吸收劑有無析出(5℃/1M)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		(c)乳化安定性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
		(d)耐久性		◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
		(e)紫外線防禦效果		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	◎

【0074】

【表２】

質量%

No	區分	成分名	實施例		比較例												
			15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	A	(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物 註1	0.08	0.08	0.17	0.03	0.008	0.27	--	--	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
2	B	(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物 註2	0.4	0.4	0.85	0.15	0.47	0.21	--	0.4	--	--	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
3	高分子比較	(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物 註3	--	--	--	--	--	--	0.48	0.08	--	0.4	--	--	--	--	--
4	C	安息香酸烷基(C12～C15)酯(IOB值:0.18,分子量:290.4)	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	13	38	23	23	23
5		二癸酸丙二醇酯(IOB值:0.26,分子量:384.6)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6	D	OTS·二甲矽油處理氧化鋅 註4	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	7	22	--
7	D比較	氧化鋅 註5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15
8	E	二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯 註6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
9		2,4-雙[[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪 註7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
10		2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪 註8	--	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
11		甲酚曲唑三矽氧烷 註9	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
12	F	乙醇	7	--	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
13		純化水	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量	殘量
		成分(C)的含量	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	13	38	23	23	23
		成分(D)的含量	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	7	22	--
		合計含量(A)+(B)	0.48	0.48	1.0	0.18	0.48	0.48	--	0.40	0.08	0.08	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
		含有質量比例(B)/(A)	5	5	5	5	59	0.8	--	--	--	--	5	5	5	5	5
評估項目		(a)塗佈時的水潤使用感	◎	○	×	--	--	--	×	--	--	×	×	--	○	--	×
		(a1)黏度	A	A	A	--	--	--	A	--	--	A	A	--	A	--	A
		(a2)平均動摩擦係數	A	B	C	--	--	--	C	--	--	C	C	--	B	--	C
		(b)固體紫外線吸收劑有無析出(5℃/1M)	◎	○	◎	--	--	--	◎	--	--	◎	×	--	◎	--	◎
		(c)乳化安定性	◎	◎	◎	×	×	×	◎	×	×	◎	○	×	◎	×	○
		(d)耐久性	◎	○	×	--	--	--	×	--	--	×	×	--	×	--	×
		(e)紫外線防禦效果	◎	◎	◎	--	--	--	◎	--	--	◎	×	--	×	--	○

※評價『-』是無法擔保剛製造出來時的乳化安定性而無法進行評估的情況，或並非水中油型乳化組成物而並未進行評估。

註1：NOVETHIX L-10 POLYMER(Lubrizol Advanced Materials公司製)

註2：SIMULGEL FL(SEPPIC公司製)

註3：SIMULGEL EG QD(SEPPIC公司製)

註4：氧化鋅使用MZ-500(TAYCA公司製)，OTS處理量定為相對於氧化鋅的質量為10%、二甲矽油處理量定為10%。

註5：MZ-500(平均粒徑：25nm)(TAYCA公司製)

註6：Uvinul A PLUS GRANULAR(BASF公司製)

註7：TINOSORB S (BASF公司製)

註8：UVINUL T150(日光Chemicals公司製)

註9：甲酚曲唑三矽氧烷(日本L'Oréal公司製)

【0075】

(製造方法)

A：將成分4、5的一部分與6、7混合，以三輥磨機分散處理。

B：使剩下的成分4、5及成分8～11在70℃下均勻混合分散。

C：使A與B在70℃下均勻分散。

D：使成分1～3及成分13的一部分在70℃下均勻分散。

E：在D中加入C，使其均勻分散。

F：將E冷卻至室溫。

G：在F中加入成分12及剩下的成分13，並且混合，得到防曬乳(水中油型)。

【0076】

(評估方法：(a)塗佈時的水潤使用感)

「塗佈時的水潤使用感」，是以(a1)試樣具有一定以上的黏度，(a2)在塗抹時，試樣與塗佈體之間的摩擦(平均動摩擦係數)小的定義來判定。

【0077】

(a1)黏度

將所調製出的各試樣在30℃下靜置1天，使用布氏黏度計(英弘精機公司製)來測定。各黏度是使用No.4轉子，測定時間定為6rpm、測定時間定為1min時之值，依照下述2階段評估基準進行評估。

[2階段評估基準]

(黏度)	：(評價)
5,000以上，10,000mPa·s以下	：A
未達5,000mPa·s	：B

【0078】

(a2)平均動摩擦係數

在生物皮膚板滴上各試樣0.05g，使用動摩擦測定器(TRILAB公司，TL201)，以100mm/sec、200gf在7cm的距

離往復摩擦120次，測定第20～120次衝程的平均動摩擦係數，依照下述3階段評估基準進行評估。

[3階段評估基準]

(平均動摩擦係數)	：(評價)
0.5μK以下	：A
超過0.5μK，未達1μK	：B
1μK以上	：C

【0079】由前述(a1)及(a2)的評估結果，依照下述3階段判定基準來判定塗佈時的水潤使用感。

[3階段判定基準]

(a1及a2的評估結果)	：(判定)
(a1)及(a2)皆為評價A的情況	：◎(優)
(a1)為評價A及(a2)為評價B的情況，或 (a1)為評價B及(a2)為評價A的情況	：○(良)
(a1)及(a2)皆為評價B的情況，或 (a2)為評價C的情況	：×(不良)

【0080】

(評估方法：(b)固體紫外線吸收劑有無析出(5℃/1M))

將各試樣裝入玻璃製的規格瓶，在5℃的恆溫槽保存1個月(1M)。然後，將各試樣取出置於玻璃板上，觀察以手指塗抹開時有無凝集物，依照下述3階段判定基準來判定。

[3階段判定基準]

(評估)	：(判定)
幾乎沒有觀察到凝集物	：◎(優)
觀察到少許凝集物	：○(良)
觀察到許多凝集物	：×(不良)

【0081】

(評估方法：(c)乳化安定性)

觀察各試樣剛製造出來時的外觀，依照下述3階段判定基準來判定。

[3階段判定基準]

(評估)	：(判定)
幾乎沒有分離，質地非常良好	：◎(優)
幾乎沒有分離，質地良好	：○(良)
發生分離，質地不良	：×(不良)

【0082】

(評估方法：(d)耐久性)

將各試樣以2mg/cm^{2}塗佈於PMMA板(Labsphere公司製，HELIOPLATE HD6)後，靜置20分鐘，對於試樣使用SPF分析儀(Labsphere公司製，UV-2000S)進行SPF測定，測定水浴前的SPF值。接下來進行水浴。關於水浴條件，是在將試樣貼附在儲存了35℃、2L水的容器的側面，使用槳式攪拌機，將容器中的水以300rpm攪拌5分鐘的條件下

進行。水浴結束後，靜置乾燥20分鐘，然後使用前述SPF分析儀來測定水浴後的SPF值。根據所得到的水浴前後的SPF值的比例(水浴後的SPF測定值)/(水浴前的SPF測定值)，依照下述3階段評估基準來評估耐久性，並進行判定。

另外，將前述水變更為模擬汗液，也以相同條件同樣地評估對汗液的耐久性，並進行判定。此處，模擬汗液是調製出ISO(International Standard Organization)ISO105-E04-2008E所記載的組成的模擬汗液(pH：5.5)來使用。此外，在本發明中，對水的耐久性及對模擬汗液的耐久性皆得到了同等的結果，因此統整為耐久性來作判定。

[3階段判定基準]

(比例(水浴後的SPF測定值)/(水浴前的SPF測定值))：(判定)

0.7以上：◎(優)

0.5以上未達0.7：○(良)

未達0.5：×(不良)

【0083】

(評估方法：(e)紫外線防禦效果)

將各試樣以2mg/cm^{2}塗佈於PMMA板(Labsphere公司製，HELIOPLATE HD6)之後，靜置20分鐘，使用SPF分析儀(Labsphere公司製，UV-2000S)對試樣進行SPF測定，在上述板上取10點作測定，將所得到的平均值依照下述3階段判定基準來判定。

[3階段判定基準]

(評分的平均分數)	：(判定)
25以上	：◎(優)
20以上未達25	：○(良)
未達20	：×(不良)

【0084】由表1及2的結果明顯可知，實施例1～16的防曬乳，其塗佈時的水潤使用感、固體紫外線吸收劑不會析出、乳化安定性、耐久性及紫外線防禦效果優異。

另一方面，成分(A)與成分(B)的合計含量(A)+(B)超過0.9%的比較例1，會有塗佈時的水潤使用感及耐久性差的情形。

成分(A)與成分(B)的合計含量(A)+(B)未達0.2%的比較例2，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)超過50的比較例3，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)未達1的比較例4，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

使用了耐鹽性水溶性高分子(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物來代替成分(A)及成分(B)的比較例5，會有塗佈時的水潤使用感及耐久性差的情形。

使用了(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物作為成分(A)的替代品的比較例6，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

不含成分(B)的比較例7，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

使用了(丙烯酸鈉/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物作為成分(B)的替代品的比較例8，會有塗佈時的水潤使用感及耐久性差的情形。

成分(C)未達15%的比較例9，會有固體的紫外線吸收劑析出，塗佈時的水潤使用感、耐久性、紫外線防禦效果差的情形。

成分(C)超過35%的比較例10，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

成分(D)未達9%的比較例11，會有耐久性及紫外線防禦效果差的情形。

成分(D)超過20%的比較例12，會有在製造途中轉相，乳化安定性差、無法評估其他效果的情形。

使用了並未實施疏水化處理的金屬氧化物作為成分(D)的替代品的比較例13，會有塗佈時的水潤使用感及耐久性差的情形。

【0085】

實施例17：乳霜(水中油型)

(成分)　　(質量%)

1.　(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物

(成分(A)) 註1	0.08
2. (丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物 (成分(B)) 註2	0.4
3. OTS處理的氧化鋅(成分(D))註10	10
4. 聚羥基硬脂酸 註11	0.2
5. 三(月桂醇聚醚-4)磷酸酯 註12	0.1
6. N-硬脂醯基-N-甲基牛磺酸鈉 註13	0.1
7. 三乙醇胺	0.1
8. 二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯(成分(E)) 註6	2
9. 2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪(成分(E)) 註7	3
10. 泌脂酸二異丙酯(成分(C))	7
11. 2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪(成分(E)) 註8	2
12. 2-乙基己酸鯨蠟酯(成分(C))	8
13. 二(辛酸/癸酸)PG(成分(C))	8
14. 純化水	殘量
15. 二氧化矽 註14	2
16. 乙醇(成分(F))	7
17. 玻尿酸	0.15
18. 海藻糖	0.05
19. 茵蔯蒿萃取物	0.01

註10：MZX-508OTS(平均粒徑：25nm)(TAYCA公司

製)

註11：SALACOS HS-6C(日清OilliO公司製)

註12：HOSTAPHAT KL340D (Clariant Japan公司製)

註13：NIKKOL SMT(日本SURFACTANT工業公司製)

註14：COSMESILICA CQ4(富士SILYSIA化學公司製)

【0086】

(製造方法)

A：將成分3～4混合，以三輥磨機分散處理。

B：使A在成分8～13中在70℃下均勻分散。

C：使成分1、2、5、6、14及成分17～19在70℃下均勻分散。

D：在C中加入成分7，使其中和。

E：在D中加入B，使其均勻分散。

F：將E冷卻至室溫，加入成分15、16，使其均勻分散，而得到乳霜(水中油型)。

【0087】實施例17的乳霜(水中油型)，其塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。此外，成分(A)及成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.48%，前述成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為5。

【0088】

實施例18：液態粉底(水中油型)

(成分)	(質量%)
1. PEG-10氫化蓖麻油	0.1

2.	倍半油酸去水山梨醇	0.1
3.	二氧化矽處理的紅氧化鐵 註15	2
4.	二氧化矽處理的黃氧化鐵 註16	2
5.	二氧化矽處理的黑氧化鐵 註17	1
6.	二氧化矽處理的絹雲母	2
7.	二氧化矽處理的氧化鈦 註18	3
8.	滑石	2
9.	OTS處理的氧化鋅 註10(成分(D))	10
10.	山嵛醇	0.5
11.	二苯基矽氧基苯基三甲矽油	1
12.	PEG-10二甲矽油	0.2
13.	二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯(成分(E)) 註6	2
14.	二甲矽油(25℃的動黏度6mm^2/s)	3
15.	甲基三甲矽油	2
16.	異十二烷	1
17.	(二甲矽油/乙烯基二甲矽油)交聯聚合物 註19	2
18.	泌脂酸乙基己酯(成分(C))	5
19.	三(辛酸/癸酸)甘油酯(成分(C))	5
20.	己二酸二丁酯(成分(C))	5
21.	水楊酸乙基己酯(成分(C))	8
22.	環甲矽油	5
23.	1,3-丁二醇	15
24.	純化水	殘量

25.	黃原膠	0.02
26.	(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物(成分(A)) 註1	0.08
27.	(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物(成分(B) 註2	0.4
28.	三乙醇胺	0.6
29.	二氧化矽	3
30.	二丙二醇	2
31.	乙醇(成分(F))	5
32.	肝素類似物質	0.1

註15：SYMPHOLIGHT RW-TE(日輝觸媒化成公司製，二氧化矽10%)

註16：SYMPHOLIGHT YW-TE(日輝觸媒化成公司製，二氧化矽10%)

註17：SYMPHOLIGHT BW-TE(日輝觸媒化成公司製，二氧化矽10%)

註18：TiO2 MP-1133(TAYCA公司製)的二氧化矽處理(表面處理3.0%)

註19：KSG-15(信越化學工業公司製)

【0089】

(製造方法)

A：將成分1～8以三輥機處理至均勻。

B：將成分9與成分18、19的一部分以三輥機處理至均勻。

C：將成分10～17、剩下的成分18、19、成分20～22加熱至75℃，使其均勻溶解。

D：將成分23～30加熱至75℃，使其均勻混合。

E：將A與D混合，並加熱至75℃，加入加熱至75℃的B與C，進行乳化。

F：將E冷卻至50℃。

G：在F中加入成分31、32，並均勻混合。

H：將G冷卻至35℃，填充至容器後，得到液態粉底(水中油型)。

【0090】實施例18的液態粉底(水中油型)，其塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。此外，成分(A)及成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.48%，前述成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為5。

【0091】

實施例19：底妝(水中油型)

(成分)	(質量%)
1. 1,3-丁二醇	10
2. 甘油	5
3. 三鯨蠟硬脂醇聚醚-4磷酸酯	0.1
4. 聚山梨醇酯-80	0.1
5. 二氧化矽處理的氧化鈦 註18	1
6. 二氧化矽處理的紅氧化鐵 註15	0.1
7. 二氧化矽處理的黃氧化鐵 註16	0.1

8.	二氧化矽處理的黑氧化鐵 註17	0.1
9.	OTS處理的氧化鋅 註10 (成分(D))	15
10.	鯨蠟硬脂醇	0.3
11.	倍半油酸去水山梨醇	0.3
12.	二甲矽油(25℃的動黏度10mm^2/s)	2
13.	甲酚曲唑三矽氧烷(成分(E)) 註9	3
14.	二癸酸新戊二醇酯(成分(C))	5
15.	安息香酸烷基(C12～15)酯(成分(C))	5
16.	三(辛酸/癸酸)甘油酯(成分(C))	5
17.	碳酸二辛酯(成分(C))	8
18.	2,4-雙[{4-(2-乙基己氧基)-2-羥基}-苯基]-6-(4-甲氧基苯基)-(1,3,5)-三嗪(成分(E)) 註7	3
19.	二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯(成分(E))註6	3
20.	(二甲矽油/乙烯基二甲矽油)交聯聚合物 註19	2
21.	(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯)共聚物(成分(A))註1	0.08
22.	(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物(成分(B))註2	0.4
23.	三乙醇胺	0.9
24.	純化水	殘量
25.	抗壞血酸2-葡萄糖苷	0.3
26.	香料	0.1

27.	纖維素	1
28.	中空二氧化矽	0.7
29.	氧化鈦被覆雲母	1
30.	苯氧基乙醇	0.1

【0092】

(製造方法)

A：將成分1～8以三輥機處理至均勻。

B：將成分9與成分16、17的一部分以三輥機處理至均勻。

C：在A中加入成分21～30，在75℃下使其均勻混合。

D：將成分10～15、剩下的成分16、17及成分18～20在75℃下均勻混合。

E：在C中加入B及D，使其乳化。

F：將E冷卻至40℃。

G：將F填充至容器後，得到底妝(水中油型)。

【0093】實施例19的底妝(水中油型)，其塗佈時的水潤使用感、乳化安定性、固體紫外線吸收劑不會析出、耐久性及紫外線防禦效果優異。此外，成分(A)及成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.48%，前述成分(B)相對於成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為5。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種水中油型乳化組成物，其係含有以下成分(A)～(E)；

(A)(甲基)丙烯酸·(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸(聚氧乙烯單烷基醚)之酯共聚物

(B)(丙烯酸羥乙酯/丙烯醯基二甲基牛磺酸鈉)共聚物

(C)在25℃為液狀的酯油15～35質量%

(D)疏水化處理金屬氧化物9～20質量%

(E)在25℃為固體的紫外線吸收劑；

前述成分(A)及前述成分(B)的合計含量(A)+(B)為0.2～0.9質量%，

前述成分(B)相對於前述成分(A)的含有質量比例(B)/(A)為1～50。

【請求項2】如請求項1之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物實質上不含甲氧基桂皮酸乙基己酯。

【請求項3】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其中前述成分(A)為(丙烯酸酯/山嵛醇聚醚甲基丙烯酸酯)共聚物。

【請求項4】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其中前述成分(E)為選自由二乙基胺基羥基苯甲醯基安息香酸己酯、2,4-雙{[4-(2-乙基己氧基)-2-羥基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[4-(2-乙基己氧基羰基)苯胺基]-1,3,5-三嗪、4-第三丁基-4'-甲氧基二苯甲醯基甲

烷、甲酚曲唑三矽氧烷、二甲氧基亞苄基二氧代咪唑啶丙酸2-乙基己酯及2-羥基-4-甲氧基二苯酮所成的群組中的一種或兩種以上。

【請求項5】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其中進一步含有成分(F)乙醇。

【請求項6】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物實質上不含界面活性劑。

【請求項7】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其在30℃的黏度為5,000～10,000mPa·s。

【請求項8】如請求項1或2之水中油型乳化組成物，其中前述水中油型乳化組成物為使用於防曬用途的化妝料。