



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102665652 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201080056838. 2

A61Q 17/04(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 16

B01J 13/02(2006. 01)

C09K 3/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-293119 2009. 12. 24 JP

(56) 对比文件

CN 101330970 A, 2008. 12. 24, 权利要求 1.

CN 1287877 A, 2001. 03. 21, 说明书全文.

JP 2003-238693 A, 2003. 08. 27, 说明书第 28-40 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 14

JP 2003-252722 A, 2003. 09. 10, 摘要及说明书第 35-44 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/007306 2010. 12. 16

US 2009/0155323 A1, 2009. 06. 18, 说明书第 7 页实施例 I-1.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/077674 JA 2011. 06. 30

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

审查员 刘军政

(72) 发明人 大西由夏 福田公一 松山一雄

峯浩二

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

A61K 8/11(2006. 01)

A61K 8/37(2006. 01)

A61K 8/73(2006. 01)

A61K 9/50(2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

水凝胶颗粒

(57) 摘要

本发明提供一种水凝胶颗粒,其具备非交联型水凝胶的连续相和分散于该连续相内的分散相。分散相含有在有机概念图中的有机性值(OV)为 310 以上且无机性值(IV)为 130 以上的固体脂和结晶性有机类紫外线吸收剂。结晶性有机类紫外线吸收剂在分散相中的含量为 15 ~ 70 质量%。

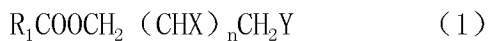
1. 一种水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒具备非交联型水凝胶的连续相和分散于该连续相内的分散相,

所述分散相含有固体脂和结晶性有机类紫外线吸收剂,

所述固体脂在有机概念图中的有机性值为 310 ~ 1000 且无机性值为 130 ~ 800,

所述固体脂为下述通式(1)所表示的化合物,



式中, n 表示 1 ~ 4 的数, X 和 Y 分别独立地表示 H、OH、OCOR<sub>2</sub>、或者 OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub> 分别独立地表示碳原子数为 13 ~ 21 的任意直链饱和烃基,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂在有机概念图中有机性值为 310 ~ 800 且无机性值为 130 ~ 700,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂为二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯、二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯、或者叔丁基甲氧苯甲酰基甲烷,

所述分散相中固体脂的含量为 1 ~ 85 质量 %,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂在所述分散相中的含量为 15 ~ 70 质量 %,

所述分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为, 分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量 / 分散相中固体脂的含量 = 0.1 ~ 50。

2. 如权利要求 1 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述固体脂在有机概念图中无机性值(IV)相对于有机性值(OV)的比(IV/OV)为 0.20 ~ 1.10。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂在有机概念图中无机性值(IV)相对于有机性值(OV)的比(IV/OV)为 0.30 ~ 1.1。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述固体脂含有脂肪酸甘油酯类和亚烷基二醇脂肪酸酯类中的至少一种。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒中固体脂的总含量为 0.2 ~ 30 质量 %。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒中结晶性有机类紫外线吸收剂的总含量为 3 ~ 50 质量 %。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒中油性成分的总含量为 0.01 ~ 60 质量 %。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒中连续相的含量为 20 ~ 99 质量 %。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述连续相含有凝胶形成剂和水。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的水凝胶颗粒,其中,

所述水凝胶颗粒中分散相的含量为 1 ~ 70 质量 %。

11. 一种紫外线防御化妆品,其配合有权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的水凝胶颗粒。

12. 如权利要求 11 所述的紫外线防御化妆品,其中,

所述紫外线防御化妆品中水凝胶颗粒的含量为 5 ~ 80 质量 %。

13. 一种权利要求 1 ~ 10 的任意一项中所述的水凝胶颗粒的制造方法, 其中,

所述制造方法是通过将含有结晶性有机类紫外线吸收剂、固体脂、凝胶形成剂以及水的混合物进行滴入、喷雾、或者搅拌, 由此制造在含有该凝胶形成剂和该水的非交联型水凝胶的连续相内分散有含有该结晶性有机类紫外线吸收剂以及该固体脂的分散相的水凝胶颗粒的方法,

其中, 所述固体脂在有机概念图中的有机性值为 310 ~ 1000 且无机性值为 130 ~ 800, 所述固体脂为下述通式(1)所表示的化合物,



式中, n 表示 1 ~ 4 的数, X 和 Y 分别独立地表示 H、OH、OCOR<sub>2</sub>、或者 OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub> 分别独立地表示碳原子数为 13 ~ 21 的任意直链饱和烃基,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂在有机概念图中有机性值为 310 ~ 800 且无机性值为 130 ~ 700,

所述结晶性有机类紫外线吸收剂为二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯、二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯、或者叔丁基甲氧苯甲酰基甲烷,

调制上述混合物以使所制造的水凝胶颗粒的分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量为 15 ~ 70 质量%、并且分散相中固体脂的含量为 1 ~ 85 质量%, 并且使所述分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为, 分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量 / 分散相中固体脂的含量 = 0.1 ~ 50。

14. 如权利要求 13 所述的水凝胶颗粒的制造方法, 其中,

通过在上述凝胶形成剂的凝胶化温度以上进行混合, 由此调制上述混合物。

15. 如权利要求 14 所述的水凝胶颗粒的制造方法, 其中,

通过在上述凝胶形成剂的凝胶化温度以上将含有上述凝胶形成剂以及水的混合物 A 和含有上述结晶性有机类紫外线吸收剂以及固体脂的混合物 B 进行混合, 由此调制上述混合物。

## 水凝胶颗粒

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水凝胶颗粒及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 在化妆品、医药品以及医药部外品等的领域中,研究了含有油性成分的水凝胶颗粒的使用(例如,专利文献1)。另外,在专利文献2中,公开了将含有油性成分的水凝胶颗粒分散于水性介质的皮肤化妆品。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:特开2002-159838号公报

[0006] 专利文献2:特开2002-20227号公报

### 发明内容

[0007] 本发明提供一种水凝胶颗粒,其中,所述水凝胶颗粒具备非交联型水凝胶的连续相和分散于该连续相内的分散相,该分散相含有在有机概念图中有机性值为310以上且无机性值为130以上的固体脂和结晶性有机类紫外线吸收剂,并且该结晶性有机类紫外线吸收剂在该分散相中的含量为15~70质量%。

[0008] 本发明提供一种水凝胶颗粒的制造方法,其中,所述制造方法是通过将含有结晶性有机类紫外线吸收剂、有机概念图中有机性值为310以上且无机性值为130以上的固体脂、凝胶形成剂以及水的混合物进行滴入、喷雾、或者搅拌,由此制造在含有该凝胶形成剂和该水的非交联型水凝胶的连续相内分散有含有该结晶性有机类紫外线吸收剂以及该固体脂的分散相的水凝胶颗粒的方法,其中,调制上述混合物以使所制造的水凝胶颗粒的分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量为15~70质量%。

[0009] 本发明提供一种紫外线防御化妆品,其配合有本发明的水凝胶颗粒。

### 具体实施方式

[0010] 以下,针对实施方式进行详细说明。

[0011] [水凝胶颗粒]

[0012] 本实施方式所涉及的水凝胶颗粒为配合于例如化妆品、医药品、医药部外品等中使用的颗粒,并且具备非交联型水凝胶的连续相和分散于此连续相中的分散相,而且分散相中含有在有机概念图中有机性值(OV)为310以上且无机性值(IV)为130以上的固体脂和结晶性有机类紫外线吸收剂,并且结晶性有机类紫外线吸收剂在分散相中的含量为15~70质量%。

[0013] 结晶性有机类紫外线吸收剂配合于化妆品等中使用,但是对于化妆品中通常使用的各种油剂和溶剂的溶解性低,因此,难以将其稳定地配合于化妆品中。

[0014] 另外,在将结晶性有机类紫外线吸收剂配合于水凝胶颗粒中的情况下,结晶性有

机类紫外线吸收剂在油性成分中为难溶性,另外,由于如果将结晶性有机类紫外线吸收剂溶解于油性成分中使用,则保存时在溶液中容易析出结晶等,因此,存在配方设计的自由度狭窄,紫外线吸收能降低等问题。

[0015] 但是,根据本实施方式所涉及的水凝胶颗粒,通过具有上述构成,虽然在分散相中以 15 ~ 70 质量 % 的高浓度配合结晶性有机类紫外线吸收剂,但可以抑制保存时结晶性有机类紫外线吸收剂的结晶析出。

[0016] 在此,在本申请中的“水凝胶颗粒”是在非交联型水凝胶的连续相内分散了分散相的 1 个至多个颗粒,其中不含将作为内层的芯成分和作为外层的外皮以同心状配合而成的胶囊。另外,本申请中“水凝胶”是指以水作为溶剂从凝胶形成剂得到的凝胶。另外,在水凝胶颗粒中连续相内分散了分散相的结构可以通过例如利用冷冻切断 SEM 的照片观察分析来进行确认。

[0017] 从外观和生产效率的观点出发,水凝胶颗粒的体积基准平均粒径优选为 10 ~ 10000  $\mu\text{m}$ ,进一步优选为 10 ~ 5000  $\mu\text{m}$ ,更加优选为 30 ~ 3000  $\mu\text{m}$ ,更进一步优选 60 ~ 500  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 60 ~ 250  $\mu\text{m}$ 。水凝胶颗粒的体积基准平均粒径可以通过激光衍射散射法(例如,堀场制作所公司制造型号:LA-920)或者筛分法来进行测定。另外,在 1000  $\mu\text{m}$  以下的颗粒的测定中,优选使用激光衍射散射法,超过 1000  $\mu\text{m}$  的颗粒的测定优选使用筛分法。

[0018] 水凝胶颗粒的形状没有特别的限定,优选为以曲面构成的旋转体的形状。在此,“以曲面构成的旋转体”是指以假想轴以及连续的曲线构成的封闭的图绕着假想轴旋转得到的形状,不包括三角锥和圆柱等具有平面的形状。从美观的观点出发,水凝胶颗粒的形状优选为球形或者椭圆形。

[0019] (连续相)

[0020] 连续相由水性成分的非交联型水凝胶构成,并且含有凝胶形成剂和水。

[0021] 从防止水凝胶颗粒在清洗时以及配合于化妆品等时的崩解的观点出发,水凝胶颗粒中连续相的含量优选为 20 ~ 99 质量 %,进一步优选为 25 ~ 85 质量 %,更加优选为 30 ~ 80 质量 %。

[0022] 本申请中“非交联型水凝胶”是指由于溶胶-凝胶的热可逆性而产生凝胶化的物质。非交联型水凝胶溶解于水的溶解温度一般优选为 75 $^{\circ}\text{C}$  以上,进一步优选为 75 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ ,另外,在溶解于水之后冷却时的凝胶化温度优选为 30 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 从适用于化妆品等的情况下使用时的触感的观点出发,非交联型水凝胶的凝胶强度优选为 147kPa (1500g/cm<sup>2</sup>) 以下,更加优选为 19.6kPa (200g/cm<sup>2</sup>) ~ 127kPa (1300g/cm<sup>2</sup>)。凝胶强度可以通过日寒水式法求得。具体来说,凝胶强度是调制凝胶形成剂的 1.5 质量 % 水溶液,将此水溶液在 20 $^{\circ}\text{C}$  放置 15 小时使其凝固成凝胶,在此凝胶上用日寒水式凝胶强度测定器(木屋制作所公司制造)施加荷重,作为在 20 $^{\circ}\text{C}$  下凝胶在 20 秒承受该荷重时的每 1cm<sup>2</sup> 的最大质量(g) 来求得。

[0024] < 凝胶形成剂 >

[0025] 作为凝胶形成剂,例如可以列举琼脂、卡拉胶、明胶等。其中优选琼脂。凝胶形成剂可以由单一种构成,也可以由多种构成。

[0026] 从适用于化妆品等的情况下使用时的触感良好,并且防止在水凝胶颗粒在清洗时

和配合于化妆品等时的崩解的观点出发,连续相中凝胶形成剂的含量优选为 0.1 质量%以上,进一步优选为 0.3 质量%以上,更加优选为 0.4 质量%以上,特别优选为 0.5 质量%以上。另外,从适用于化妆品等的情况下的使用时的触感良好,并且防止水凝胶颗粒在清洗时以及配合于化妆品等时的崩解的观点出发,水凝胶颗粒中凝胶形成剂的含量优选为 8.0 质量%以下,进一步优选为 7.0 质量%以下,更加优选为 6.0 质量%以下,特别优选为 5.0 质量%以下。

[0027] (分散相)

[0028] 分散相含有含固体脂的油性成分和结晶性有机类紫外线吸收剂。

[0029] 从防止水凝胶颗粒在清洗时以及配合于化妆品等时的崩解的观点出发,水凝胶颗粒中分散相的含量优选为 1~70 质量%,进一步优选为 7.5~70 质量%,更加优选 10~70 质量%,更进一步优选为 15~60 质量%,特别优选为 20~50 质量%。

[0030] 分散相的体积基准平均粒径优选为水凝胶颗粒的体积标准平均粒径的 1/10 以下。具体而言,从适用于化妆品等情况下能在皮肤上光滑地延展的观点,以及抑制分散相从水凝胶中漏出以及适用于化妆品等情况下对皮肤的亲和性良好的观点出发,分散相的体积基准平均粒径优选为 0.01~100  $\mu\text{m}$ ,进一步优选为 0.5~50  $\mu\text{m}$ ,更加优选为 0.5~20  $\mu\text{m}$ 。另外,分散相的体积基准平均粒径是在颗粒化前的分散液的状态下,可以通过使用了激光衍射/散射式粒度分布测定装置(例如,堀场制作所公司制造型号:LA-920)的激光衍射散射法来进行测定。

[0031] <油性成分>

[0032] 油性成分含固体脂,可以仅由固体脂构成,另外也可以同时含有液体油。在此,本申请中“固体脂”是指熔点为 35℃以上的油性成分,另外,本申请中“液体油”是指熔点小于 35℃的油性成分。另外,固体脂和液体油的熔点可以通过差示扫描量热法(DSC:Differential Scanning Calorimetry)来进行测定。

[0033] 从适用于化妆品等的情况下的使用时的触感良好的观点出发,分散相中油性成分的含量优选为 30~85 质量%,进一步优选为 30~80 质量%,更加优选为 30~65 质量%,特别优选为 40~60 质量%。另外,从在适用于化妆品等的情况下的使用时的触感良好,并且防止水凝胶颗粒在清洗时以及配合于化妆品等时的崩解的观点出发,水凝胶颗粒中油性成分的总含量优选为 0.01~60 质量%,进一步优选为 3.0~50 质量%,更加优选为 5.0~40 质量%,特别优选为 7.5~25 质量%。

[0034] 从抑制高温保存时油性成分从水凝胶颗粒中漏出的观点出发,油性成分的熔点优选为 35℃以上,进一步优选为 40~90℃,更加优选 40~80℃。另外,油性成分的熔点也可以通过差示扫描量热法进行测定。

[0035] - 固体脂 -

[0036] 固体脂包含在有机概念图中有机性值(OV)为 310 以上且无机性值(IV)为 130 以上的固体脂(以下,称为“固体脂 A”)。

[0037] 在此“有机概念图”是将化合物的共价结合性用有机性值(OV)评价,同时将离子结合性用无机性值(IV)评价,在将横轴作为有机轴、纵轴作为无机轴的正交坐标平面上,将此化合物的位置所在用点(OV, IV)表示的图。有机性值(OV)是在该化合物的碳原子数上乘上 20 的值,无机性值(IV)是该化合物所包含的各取代基所具有的无机性值的累积相加值。

另外,涉及无机性值,可以参照《有机概念图-基础和应用-》(著者:甲田义生,出版社:三共出版,昭和59年发行)p.13的表。

[0038] 固体脂A的有机性值(OV)为310以上,优选为330以上,进一步优选为350以上,更加优选为400以上,另一方面,优选为1000以下,进一步优选为800以下。固体脂A的无机性值(IV)为130以上,优选为140以上,进一步优选150以上,另一方面,优选为800以下,进一步优选为700以下,更加优选为500以下。

[0039] 固体脂A作为无机性值(IV)/有机性值(OV)=IOB值,优选为 $0.20 \leq \text{IOB值} \leq 1.10$ ,进一步优选为 $0.25 \leq \text{IOB值} \leq 1.00$ 。固体脂A作为IOB值 $\times 10 = \text{HLB值}$ ,优选为 $2.0 \leq \text{IOB值} \leq 11.0$ ,进一步优选为 $2.5 \leq \text{IOB值} \leq 10.0$ 。固体脂A将在有机概念图中连接原点和点(OV, IV)的直线构成有机轴的角度作为 $\alpha$ ,优选为 $11^\circ \leq \alpha \leq 48^\circ$ ,进一步优选为 $13^\circ \leq \alpha \leq 48^\circ$ ,更加优选为 $15^\circ \leq \alpha \leq 47^\circ$ 。

[0040] 作为固体脂A,例如可以列举脂肪酸甘油酯类、脂肪酸亚烷基二醇酯类、固体的神经酰胺等。

[0041] 作为脂肪酸甘油酯类,例如可以列举硬脂酸单甘油酯(OV=420, IV=260, IBO值=0.62, HLB值=6.2)、山嵛酸单甘油酯(OV=500, IV=260, IBO值=0.52, HLB值=5.2)、硬脂酸单甘油酯琥珀酸酯(OV=500, IV=380, IBO值=0.76, HLB值=7.6)、硬脂酸二甘油酯(OV=780, IV=220, IBO值=0.28, HLB值=2.8)、山嵛酸二甘油酯(OV=860, IV=220, IBO值=0.26, HLB值=2.6)等。

[0042] 脂肪酸亚烷基二醇酯,例如可以列举单硬脂酸丙二醇酯(OV=420, IV=160, IBO值=0.38, HLB值=3.8),单山嵛酸丙二醇酯(OV=500, IV=160, IBO值=0.32, HLB值=3.2)等。

[0043] 作为固体的神经酰胺,例如可以列举N-(2-羟基-3-十六烷氧丙基)-N'-2-羟乙基十六酰胺(OV=780, IV=355, IBO值=0.46, HLB值=4.6)等。

[0044] 在这些固体脂A中,优选脂肪酸甘油酯类、以及脂肪酸亚烷基二醇酯类。

[0045] 进一步,作为固体脂A,优选使用下述通式(1)所表示的化合物。

[0046]  $R_1\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Y}$  (1)

[0047] (式中,n为1~4的数,X以及Y分别独立地表示H、OH、 $\text{OCOR}_2$ 或者 $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , $R_1$ 和 $R_2$ 分别独立地表示碳原子数为13~21的任意的直链饱和烃基。)

[0048] 在通式(1)中,n优选为1~2的数,n更加优选为1的数。X进一步优选为H、OH、或者 $\text{OCOR}_2$ 。Y更加优选为OH、 $\text{OCOR}_2$ 或者 $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 。

[0049] 固体脂A可以由单一种构成,另外也可以由多种构成。

[0050] 从稳定地高配合具有结晶性的有机类紫外线吸收剂的观点、抑制油性成分从水凝胶颗粒中漏出的观点、以及在适用于化妆品等的情况下在皮肤上的易延展性的观点出发,分散相中固体脂A的含量优选为1~85质量%,进一步优选为1~75质量%,更加优选为3~70质量%,更进一步优选为5~60质量%。水凝胶颗粒中固体脂A的总含量优选为0.2~30质量%,进一步优选为1.0~20质量%。

[0051] 从抑制油性成分从水凝胶颗粒中漏出的观点出发,固体脂A的熔点为 $35^\circ\text{C}$ 以上,优选为 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ ,进一步优选为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

[0052] 油性成分可以仅含有固体脂A作为固体脂,另外还可以在不阻碍高浓度配合的结晶性有机类紫外线吸收剂的结晶析出的抑制效果的范围内,含有固体脂A以外的固体脂。

作为相关的固体脂 A 以外的固体脂,例如可以列举固体石蜡和高级醇等。

[0053] - 液体油 -

[0054] 作为液体油,例如可以列举液体的皮肤保护剂、液体的紫外线吸收剂、液体的油剂、液体的香料等。

[0055] 作为液体的皮肤保护剂,例如可以列举液体的石蜡、液体的酯油、液体的高级醇、液体的角鲨烷、液体的甘油酯等液体油脂类;鲸蜡氧丙基甘油基甲氧丙基肉豆蔻酰胺等的液体的神经酰胺。

[0056] 作为液体的紫外线吸收剂,可以列举对氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸甲酯、对氨基苯甲酸甘油酯、对二甲氨基苯甲酸戊酯、对二甲氨基苯甲酸辛酯、水杨酸乙二醇酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛酯、水杨酸丁基苯酯、水杨酸高孟酯、对甲氧基肉桂酸辛酯、甲氧基肉桂酸乙氧基乙酯、二甲氧基肉桂酸单乙基己酸甘油酯、羟基甲氧基二苯甲酮、二羟基二甲氧基二苯甲酮、辛基三嗪酮等。

[0057] 作为液体的油剂,例如,可以列举液体的烃油、液体的植物油、液体的脂肪酸等;液体的乙二醇二脂肪酸酯(脂肪酸的碳原子数为 12 ~ 36 的支链的饱和或者不饱和烃基)、液体的二烷基醚(脂肪酸的碳原子数为 12 ~ 36 的支链的饱和或者不饱和烃基)等的液体的油脂类;液体的硅酮类等。

[0058] 液体油可以由单一种构成,另外也可以由多种构成。

[0059] 从稳定地高配合难溶性的具有结晶性的有机类紫外线吸收剂的观点、和适用于化妆品等的情况下在皮肤上易延展性的观点出发,分散相中液体油的含量优选为 0 ~ 75 质量%,进一步优选为 0 ~ 65 质量%,更加优选为 0 ~ 60 质量%,更进一步优选为 0 ~ 50 质量%。水凝胶颗粒中液体油的总含量优选为 0 ~ 25 质量%,进一步优选为 0 ~ 20 质量%。

[0060] < 结晶性有机类紫外线吸收剂 >

[0061] 在本说明书中,“结晶性”是指通过 X 射线衍射具有峰,能确认结晶状态的性质。另外,“有机类紫外线吸收剂”是指发挥吸收波长区域为 280 ~ 400nm 范围的紫外线,特别是波长区域为 320 ~ 400nm 的 UVA 的性能,并且不包括钛和锌等的无机物的化合物,紫外线吸收能的有无,例如可以使用 SPF 分析仪等装置进行确认。

[0062] 作为结晶性有机类紫外线吸收剂,例如可以列举二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯(OV=480, IV=325, IOB 值=0.68, HLB 值=6.77)、二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯(OV=460, IV=462, IOB 值=1.00, HLB 值=10.04)、叔丁基甲氧苯甲酰基甲烷(苯甲酰 OV=380, IV=180, IOB 值=0.47, HLB 值=4.74)等。结晶性有机类紫外线吸收剂可以由单一种构成,另外也可以由多种构成。

[0063] 结晶性有机类紫外线吸收剂优选有机性值(OV)为 310 ~ 800,进一步优选为 330 ~ 700,更加优选为 350 ~ 600,另外无机性值(IV)优选为 130 ~ 700,进一步优选为 150 ~ 600。

[0064] 结晶性有机类紫外线吸收剂优选  $0.30 \leq \text{IOB 值} \leq 1.1$ ,进一步优选  $0.35 \leq \text{IOB 值} \leq 1.00$ 。结晶性有机类紫外线吸收剂优选  $3.0 \leq \text{HLB 值} \leq 11$ ,进一步优选  $3.5 \leq \text{HLB 值} \leq 10.0$ 。结晶性有机类紫外线吸收剂将连接有机概念图中原点和点(OV, IV)的直线构成有机轴的角度作为  $\alpha$ ,优选  $16^\circ \leq \alpha \leq 48^\circ$ ,进一步优选为  $18^\circ \leq \alpha \leq 48^\circ$ ,更加优选  $21^\circ \leq \alpha \leq 47^\circ$ 。

[0065] 结晶性有机类紫外线吸收剂的有机性值(OV) 优选为固体脂 A 的有机性值(OV)  $\pm 250$  以内, 进一步优选为  $\pm 200$  以内, 更加优选为  $\pm 150$  以内, 特别优选为  $\pm 100$  以内, 另外, 结晶性有机类紫外线吸收剂的无机性值(IV) 优选为固体脂 A 的无机性值(IV)  $\pm 350$  以内, 进一步优选为  $\pm 300$  以内, 更加优选为  $\pm 200$  以内, 更进一步优选为  $\pm 150$  以内, 特别优选为  $\pm 100$  以内。

[0066] 分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量为 15 ~ 70 质量%, 从紫外线防御能的观点出发, 优选为 20 ~ 70 质量%, 进一步优选为 40 ~ 70 质量%。分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比(分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量 / 分散相中固体脂 A 的含量) 优选为 0.1 ~ 50, 进一步优选为 0.15 ~ 30, 更加优选为 0.2 ~ 15。从紫外线防御能的观点出发, 在水凝胶颗粒中结晶性有机类紫外线吸收剂的总含量优选为 3 ~ 50 质量%, 进一步优选为 5 ~ 40 质量%, 更加优选为 10 ~ 30 质量%。

[0067] (任意成分)

[0068] 连续相除了非交联型水凝胶的凝胶化剂和水以外, 也可以含有特开 2000-126586 号公报中记载的糖类、多元醇、水溶性高分子化合物、水溶性香料等的水溶性有机化合物的成分。

[0069] 连续相和分散相可以分别含有后述的乳化分散剂、着色剂、防腐剂等的成分。作为着色剂, 例如可以列举颜料和染料。作为颜料, 可以列举炭黑、氧化铁红(Bengala)、二氧化钛等的无机颜料; 焦油色素等有机颜料。作为染料, 例如可以列举油溶性染料、瓮染料(vat dye)、色淀颜料(lake dye)等。作为防腐剂, 可以列举对羟基苯甲酸甲酯、异丙基甲基苯酚、脱氢醋酸及其盐类等。

[0070] 另外连续相和分散相分别可以含有在化妆品、医药品、医药部外品等中适用的保湿剂、制汗剂、抗菌剂、粉体等成分。

[0071] [水凝胶颗粒的制造方法]

[0072] 接下来针对本发明的水凝胶颗粒的制造方法进行说明。

[0073] (水包油型分散液的调制)

[0074] 首先, 作为连续相成分液将水性成分的凝胶形成剂和离子交换水混合, 加热到其溶解温度以上的温度使其充分溶解, 调制混合液 A。另一方面, 作为分散相成分液, 将油性成分和结晶性有机类紫外线吸收剂加热混合使其充分溶解, 调制混合液 B。此时, 调制分散相成分液使所制造的水凝胶颗粒的分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量为 15 ~ 70 质量%。

[0075] 而且, 在凝胶化温度以上的温度下将连续相成分液(混合液 A)和分散相成分液(混合液 B) 进行混合, 由此调制水包油型分散液(混合物)。在此, 水包油型分散液的调制方法不特别限定, 可以适用使用了各种搅拌机、分散机等公知技术。此时, 调制水包油型分散液使所制造的水凝胶颗粒的分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量为 15 ~ 70 质量%。

[0076] 从水包油型分散液的稳定性的观点出发, 在连续相成分液和分散相成分液的混合之前或者混合之后, 优选在混合前的连续相成分液和 / 或分散相成分液中、或者在混合后的这些的混合液中添加含有乳化分散剂, 这些之中, 更加优选在混合前的连续相成分液中添加含有乳化分散剂。

[0077] 作为乳化分散剂, 例如可以列举高分子乳化分散剂、非离子表面活性剂、阴离子表

面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂等。乳化分散剂可以添加单一种,另外也可以添加多种。

[0078] 在这些的乳化分散剂中,从适用于化妆品等的情况下在皮肤上的延展性的观点、以及在清洗时和向化妆品等中配合时的操作性良好的观点出发,优选非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂与高分子乳化分散剂的并用;非离子表面活性剂与高分子乳化分散剂的并用,还优选单独使用高分子乳化分散剂。另外,作为乳化分散剂使用高分子乳化分散剂的情况下,因为可以将表面活性剂的添加进行降低甚至不添加,所以可以在适用于化妆品等的情况下降低涂布在皮肤上时的表面活性剂所产生的发粘。

[0079] 作为高分子乳化分散剂,例如,可以列举丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、特开平 7-100356 号公报中记载的两性高分子化合物和高级脂肪酸合成的复合物、特开平 8-252447 号公报以及特开平 9-141079 号公报中分别记载的水溶性两亲性高分子电解质、特开平 9-141080 号公报以及特开平 9-141081 号公报中分别记载的水溶性交联型两亲性高分子电解质、特开平 10-53625 号公报中记载的丙烯酸系共聚物、特许第 3329689 号公报、特开平 10-330401 号公报以及特开平 11-106401 号公报中分别记载的多糖衍生物、酸聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇或者其衍生物、聚丙烯酰胺、烷基酚-甲醛缩合物的环氧乙烷加成物等的合成高分子化合物;瓜尔胶、刺梧桐胶、黄芪胶、阿拉伯胶、阿拉伯半乳糖、干酪素等的天然高分子化合物等。

[0080] 这些的高分子乳化分散剂中,从在适用于化妆品等的情况下降低涂布于皮肤上时的发粘的观点出发,优选丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物(例如, Nikko Chemicals Co., Ltd. 制造,商品名:PEMULEN 等)、聚乙烯醇(例如,日本合成化学工业公司制造,商品名:GOHSENOL 等)、特许第 3329689 号公报中记载的多糖衍生物。

[0081] 从提高乳化性和分散性的观点出发,高分子乳化分散剂可以添加经过中和的物质,另外,也可以在添加之后,添加氢氧化钾、氢氧化钠等 pH 调节剂来中和。中和后的液体的 pH 优选为 4~8,进一步优选为 6~7。

[0082] 作为阴离子表面活性剂,例如可以列举月桂基硫酸钠、硬脂酸钠、聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等。

[0083] 作为阳离子表面活性剂,例如可以列举月桂基三甲基氯化铵、十八烷胺乙酸酯、硬脂胺酸等。

[0084] 作为非离子表面活性剂,从防止油性成分从制造的水凝胶颗粒中漏出的观点出发,优选非离子表面活性剂的 HLB 值为 10 以下,进一步优选为 8 以下,更加优选为 5 以下,特别优选为 3 以下。HLB 值可以根据《乳化·可溶化的技术》工学图书(昭 59-5-20) p. 8-12 中记载的计算式来求得。

[0085] 所述的非离子型表面活性剂中,从将制造的水凝胶颗粒适用于化妆品的情况下皮肤刺激性小的观点出发,优选山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯,进一步优选山梨糖醇酐单硬脂酸酯。另外,在非离子表面活性剂中,从防止油性成分从制造的水凝胶颗粒中漏出的观点出发,优选熔点为 35℃ 以上,进一步优选为 40~90℃,更加优选为 50~90℃,特别优选为 60~80℃。

[0086] 作为两性表面活性剂,例如可以列举烷基二甲基氨基醋酸甜菜碱、卵磷脂等。

[0087] (水包油型分散液的颗粒化)

[0088] 接下来在调制水包油型分散液之后,可以从该水包油型分散液通过一般的滴入法、喷雾法、或者搅拌法来制造水凝胶颗粒。但是从抑制油性成分从水凝胶颗粒中漏出的观点出发,相比于搅拌法优选使用滴入法、或者喷雾法进行制造。

[0089] 滴入法是从孔中吐出水包油型分散液,利用被吐出的水包油型分散液由于其表面张力或者界面张力而形成液滴的性质,将该液滴在空气等的气相中或者液相中冷却固化来制造水凝胶颗粒的方法。另外,从制造粒径均匀的水凝胶颗粒的观点出发,优选向从孔中吐出的水包油型分散液施加振动。

[0090] 喷雾法是使用喷雾喷嘴,使分散液从喷雾喷嘴在气相中进行喷雾,同时由于其表面张力而形成液滴,将该液滴在气相中冷却固化来制造水凝胶颗粒的方法。

[0091] 搅拌法是将油包水型分散液投入至具有与水包油型分散液实质上不混合的特性且温度调节为凝胶化温度以上的液体中,同时通过由于搅拌产生的剪切力来使水包油型分散液微粒化,利用由于表面张力而形成液滴的性质,使该液滴在与水包油型分散液实质上不混合的液体中冷却固化来制造水凝胶颗粒的方法。

[0092] 在滴入法、喷雾法、以及搅拌法中的任意情况下,优选将吐出时、喷雾时、或者投入时的水包油型分散液的温度定为凝胶化温度以上且 100℃ 以下的温度。另外,从可以容易地制造美观优异的球状颗粒的观点出发,优选将此水包油型分散液的温度调节为凝胶化温度 +10℃ 以上,进一步优选为凝胶化温度 +20℃ 以上。另外,该温度的上限为作为水的沸点的 100℃。

[0093] 可以通过将如上制造的水凝胶颗粒根据需要来进一步粉碎,由此制成微细的水凝胶颗粒。

[0094] < 紫外线防御化妆品 >

[0095] 通过配合上述的水凝胶颗粒,可以得到具有紫外线防御效果的紫外线防御化妆品。这种情况下,可以适用于 w/o 型、o/w 型中的任意种的化妆品,但是优选用于 o/w 型化妆品。

[0096] 紫外线防御化妆品中的水凝胶颗粒的含量优选为 5 ~ 80 质量%,进一步优选为 5 ~ 75 质量%,更加优选为 5 ~ 50 质量%。

[0097] 进一步通过向紫外线防御化妆品中配合有机紫外线吸收剂,可以进一步提高紫外线吸收效果。作为此时使用的有机紫外线吸收剂,不特别限定,但是可以优选使用油性、水溶性的任意种,例如可以使用特开 2006-225311 号公报中记载的物质。作为油溶性的有机紫外线吸收剂,例如可以使用苯甲酸类、水杨酸类、肉桂酸类、二苯甲酮类、苯甲酰甲烷类、三嗪类、苯并三嗪类的物质。

[0098] 从抑制皮肤的发粘和紫外线的吸收效果的观点出发,紫外线防御化妆品中的有机紫外线吸收剂的总含量优选为 1 ~ 35 质量%,进一步优选为 5 ~ 30 质量%,更加优选为 8 ~ 25 质量%。

[0099] 从实现触感调节的观点出发,紫外线防御化妆品可以含有油剂。作为所述的油剂,可以列举特开 2006-225311 号公报中记载的油剂等,特别从提高触感的观点出发,优选酯油和硅油。紫外线防御化妆品中的油剂的含量优选为 0.1 ~ 15 质量%,进一步优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0100] 从提高化妆品的稳定性的观点出发,紫外线防御化妆品可以含有表面活性剂(除了高分子乳化分散剂)。作为相关的表面活性剂,可以列举上述的非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂。从得到对皮肤的良好使用感的观点出发,紫外线防御化妆品中的表面活性剂(除去水凝胶颗粒内存在的表面活性剂)的含量优选为 5 质量% 以下,进一步优选为 3 质量% 以下,更加优选为 1 质量% 以下。

[0101] 在紫外线防御化妆品中,除了上述成分以外,可以在不损坏本发明的效果的范围之内配合高分子乳化分散剂、美白剂、杀菌剂、制汗剂、保湿剂、清凉剂、香料、着色剂等。

[0102] 上述紫外线防御化妆品通过涂布于皮肤上,可以抑制皮肤的发粘和干燥,进一步维持这种触感,使紫外线吸收剂等的有效成分长时间地停留于皮肤上。

[0103] 实施例

[0104] [ 试验评价 1 ]

[0105] (水凝胶颗粒)

[0106] 调制以下的实施例 1 ~ 9 以及比较例 1 ~ 5 的水凝胶颗粒。其各自的构成示于表 1 以及表 2 中。

[0107] < 实施例 1 >

[0108] 调制分散相成分液,其含有硬脂酸单甘油酯(花王公司制造商品名 :RHEODOL MS-60,OV=564,IV=244,IOB 值=0.43,HLB 值=4.3)作为油性成分的固体脂、以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯(BASF Japan 公司制造商品名 :Uvinul Aplus,OV=480,IV=325,IOB 值=0.68,HLB 值=6.77)作为结晶性有机类紫外线吸收剂。此时,进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 13.5 质量%、以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 13.5 质量%的配合。各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 50 质量%,以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 50 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 1。另外,花王公司制造的商品名 :RHEODOL MS-60 是以硬脂酸单甘油酯为主要成分的固体脂。

[0109] 调制连续相成分液,其含有琼脂(伊那食品工业公司制造商品名 :AX-200)作为凝胶形成剂、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名 :PEMULEN TR-2)以及聚乙烯醇(日本合成化学工业公司制造商品名 :GOHSENOL EG-05)作为乳化分散剂、1N 的 NaOH 水溶液(KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd. 制造)作为 pH 调节剂、以及离子交换水。此时,进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为琼脂 2.0 质量%、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物 0.1 质量%、聚乙烯醇 0.5 质量%、1N NaOH 水溶液 0.75 质量%、以及离子交换水为余量的配合。

[0110] 将分散相成分液和连续相成分液以质量比为 27 : 73 的比例来准备共计 1000g,分别使分散相成分液在 80℃ 下、连续相成分液在 90℃ 下加热溶解。之后,向连续相成分液中加入分散相成分液,将此混合物用均相混合机(PRIMIX Corporation 制造商品名 :T. K. Robomix)以 8000rpm 的转速搅拌 1 分钟来调制水包油型分散液。

[0111] 保持此水包油型分散液的温度为 80℃,以 12kg/hr 的流量从喷雾喷嘴(H. IKEUCHI & CO.,LTD. 制造空圆锥喷嘴 K-010)在 3.4m 的高度处将水包油型分散液向槽内的 25℃ 的气相中喷雾,在槽下部回收将通过喷雾形成的水包油型分散液的液滴冷却固化而得到的水凝胶颗粒。将此水凝胶颗粒作为实施例 1。

[0112] < 实施例 2>

[0113] 除了使用单硬脂酸丙二醇酯(太阳化学公司制造商品名:Sunsoft No. 25CD, OV=420, IV=160, IOB 值=0.38, HLB 值=3.8)作为油性成分的固体脂之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 2。

[0114] < 实施例 3>

[0115] 除了使用单山嵛酸丙二醇酯(Riken Vitamin Co.,Ltd. 制造商品名:RIKEMAL PB-100,OV=500,IV=160,IOB 值=0.32,HLB 值=3.2)作为油性成分的固体脂之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 3。

[0116] < 实施例 4>

[0117] 除了与硬脂酸单甘油酯同时使用硬脂酸单甘油酯琥珀酸酯(花王公司制造商品名 STEP SS,OV=500,IV=380,IOB 值=0.76,HLB 值=7.6)作为油性成分的固体脂,并进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 10.5 质量%、以及硬脂酸单甘油酯琥珀酸酯 3.0 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 4。

[0118] 另外,各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 38.9 质量%,硬脂酸单甘油琥珀酸酯为 11.1 质量%,以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 50 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 1。

[0119] < 实施例 5>

[0120] 除了在使用硬脂酸单甘油酯作为油性成分的固体脂的同时,使用对甲氧基肉桂酸辛酯(BASF Japan 公司制造商品名:Uvinul MC80)作为液体油,并进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 9.0 质量%、对甲氧基肉桂酸辛酯 4.5 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 5。

[0121] 另外,各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 33.3 质量%,对甲氧基肉桂酸辛酯为 16.7 质量%,以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 50 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 1.5。

[0122] < 实施例 6>

[0123] 除了进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 10.8 质量%、二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 16.2 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 6。另外,各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 40 质量%,二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 60 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 1.5。

[0124] < 比较例 1>

[0125] 除了使用山嵛醇(花王公司制造商品名:KALCOL 220-80,OV=440,IV=100,IOB 值=0.23,HLB 值=2.3)作为固体脂之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为比较例 1。

[0126] < 比较例 2>

[0127] 除了使用月桂酸单甘油酯(太阳化学公司制造商品名:Sunsoft No. 750,OV=300,IV=260,IOB 值=0.87,HLB 值=8.7)作为固体脂,并进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为月桂酸单甘油酯 21.6 质量%、二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 5.4 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为比较例 2。

[0128] 另外,各成分在分散相成分液中的含量为月桂酸单甘油酯为 80 质量%,以及二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 20 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 0.25。

[0129] <比较例 3>

[0130] 除了使用乙二醇二硬脂酸酯(东邦化学公司制造商品名:Pegno1 EDS,  $OV=760$ ,  $IV=120$ ,  $IOB$  值  $=0.16$ ,  $HLB$  值  $=1.6$ )之外,制作和比较例 2 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为比较例 3。

[0131] <比较例 4>

[0132] 除了进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 5.4 质量%、二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 21.6 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为比较例 4。另外,各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 20 质量%,二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯为 80 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 4。

[0133] [表 1]

[0134]

分散相	固体脂	实施例					比较例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
水凝胶颗粒的组成质量%	硬脂酸单甘油酯 花王公司/RHEODOL MS-60 OV=564, IV=244, IOB 值=0.45, HLB 值=4.3)	13.5										5.4
	单硬脂酸丙二醇酯 太阳化学公司/Sunsoft No.25 CD, OV=420, IV=160, IOB 值=0.38, HLB 值=3.8		13.5									
	单山萘酸丙二醇酯 (Riken Vitamin Co., Ltd./RIKEMAL, PB-100, OV=500, IV=160, IOB 值=0.32, HLB 值=3.2)			13.5								
	硬脂酸单甘油酯琥珀酸酯 (花王公司/STIP SS, OV=500, IV=380, IOB 值=0.76, HLB 值=7.6)				3.0							
	山萘醇(花王公司/KALCOL 220-80, OV=440, IV=100, IOB 值=0.23, HLB 值=2.3)								13.5			
	月桂酸单甘油酯 太阳化学公司/Sunsoft No.750, OV=300, IV=260, IOB 值=0.87, HLB 值=8.7									21.6		
	乙二醇二硬脂酸酯 东邦化学公司/Reganol EDS, OV=760, IV=120, IOB 值=0.16, HLB 值=1.6										21.6	
	丙甲氧基肉桂酸辛酯 BASF Japan 公司/Vivinal MC80)					4.5						
	结晶性有机类紫 外线吸收剂 BASF Japan 公司/Vivinal Aplus OV=480, IV=325, IOB 值=0.68, HLB 值=6.77	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	16.2	13.5	5.4	5.4	21.6	
	凝胶形成剂 连续相	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
乳化分散剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
相	Nikko Chemicals Co., Ltd./PEMULLEN TR-2) 聚乙烯醇 日本合成化学工业公司/GOHSENOI EG-05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
pH 调节剂	LN NaOH Kishida Chemical Co., Ltd. 离子交换水	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
分散相中结晶性有机类紫外吸收剂的含量(质量%)	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
水凝胶颗粒的体积基准平均粒径(μm)	50	50	50	50	50	60	50	20	20	20	80	
保存稳定性	在室温下保存 2 周之后的结晶析出的有无 在 5°C 的氛圍下保存 2 周之后的结晶析出的有无 在 40°C 的氛圍下保存 2 周之后的结晶析出的有无	无	无	无	无	无	-	-	-	-	有	

[0135] < 实施例 7 >

[0136] 除了使用二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯(Ajinomoto Co., Inc 制造商

品名 :SOFTSHADE DH, OV=460, IV=462, IOB 值 =1.00, HLB 值 =10.04) 作为结晶性有机类紫外线吸收剂,进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为硬脂酸单甘油酯 21.6 质量%、以及二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯 5.4 质量%的配合之外,制作和实施例 1 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 7。

[0137] 另外,各成分在分散相成分液中的含量为硬脂酸单甘油酯为 80 质量%,以及二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯为 20 质量%。即,结晶性有机类紫外线吸收剂相对于固体脂的含量比为 0.25。

[0138] < 实施例 8>

[0139] 除了使用单硬脂酸丙二醇酯作为固体脂之外,制作和实施例 6 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 8。

[0140] < 实施例 9>

[0141] 除了使用单山嵛酸丙二醇酯作为固体脂之外,制作和实施例 6 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为实施例 9。

[0142] < 比较例 5>

[0143] 除了使用月桂酸单甘油酯作为固体脂之外,制作和实施例 7 同样构成的水凝胶颗粒,将其作为比较例 5。

[0144] < 参考例 >

[0145] 使用山嵛醇作为固体脂,进行使得到的水凝胶颗粒中的含量为山嵛醇 21.6 质量%以及二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯 5.4 质量%的配合,但是因为不相溶,所以不能调制分散相成分液。

[0146] [ 表 2]

				实施例			比较例
				7	8	9	5
[0147]	分散相	固体脂	硬脂酸单甘油酯 花王公司/RHEODOL MS-60 OV=564, IV=244, IOB 值=0.43, HLB 值=4.3)	21.6			
			单硬脂酸丙二醇酯 太阳化学公司/Sunsoft No.25 CD, OV=420, IV=160, IOB 值=0.38, HLB 值=3.8		21.6		
			单山嵛酸丙二醇酯 ( Riken Vitamin Co., Ltd./ RIKEMAL PB-100 , OV=500, IV=160, IOB 值=0.32, HLB 值=3.2)			21.6	
			月桂酸单甘油酯 太阳化学公司/Sunsoft No.750, OV=300, IV=260, IOB 值=0.87, HLB 值=8.7				21.6
	结晶性有机类 紫外线吸收剂	二甲氧基苯亚甲基二氧代咪唑啉丙酸辛酯 (Ajinomoto Co., Inc/SOFTSHADE DH, OV=460, IV=462, IOB 值 =1.00, HLB 值=10.04	5.4	5.4	5.4	5.4	
	连续相	凝胶形成剂	琼脂 伊那食品工业公司/AX-200	2.0	2.0	2.0	2.0
		乳化分散剂	丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物 Nikko Chemicals Co.,Ltd./ PEMULEN TR-2)	0.1	0.1	0.1	0.1
			聚乙烯醇 日本合成化学工业公司/ GOHSENOLE EG-05	0.5	0.5	0.5	0.5
	pH 调节剂	1N NaOH Kishida Chemical Co.,Ltd.	0.75	0.75	0.75	0.75	
	离子交换水			余量	余量	余量	余量
分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂的含量 (质量%)			20	20	20	20	
水凝胶颗粒的体积基准平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )			150	150	150	150	
保存稳定性	在室温下保存 2 周之后的结晶析出的有无		无	无	无	有	
	在 5°C 的氛围下保存 2 周之后的结晶析出的有无		-	无	无	-	
	在 40°C 的氛围下保存 2 周之后的结晶析出的有无		-	无	无	-	

[0148] (试验评价方法)

[0149] < 体积基准平均粒径 >

[0150] 对实施例 1 ~ 9 以及比较例 1 ~ 5 的各个水凝胶颗粒,使用激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置(堀场制作所公司制造型号 :LA-920)测定中值粒径,将其作为水凝胶颗粒的体积基准平均粒径。

[0151] < 保存稳定性评价 >

[0152] 对实施例 1 ~ 9 以及比较例 1 ~ 5 的各个水凝胶颗粒,按表 3 所示,调制组成比为水凝胶颗粒 50 质量 %、苯氧乙醇(东邦化学公司制造商品名 :Hysorb EPH) 0.2 质量 %、乙醇 8.31 质量 %、以及精制水 41.49 质量 % 的浆料。

[0153] [表 3]

[0154]	浆料组成 质量%	水凝胶颗粒	50
		苯氧乙醇 东邦化学公司/ Hysorb EPH	0.2
		乙醇	8.31
		精制水	41.49

[0155] 将此浆料在室温下保存 2 周时间之后,使用 CCD (KEYENCE 制造商品名 :DIGITAL MICROSCOPE VHX-500) 观察水凝胶颗粒的分散相中的状态,确认结晶性有机类紫外线吸收剂的结晶析出的有无。观察到分散相中结晶性有机类紫外线吸收剂成长为  $50 \mu\text{m}$  以上的粗大的针状结晶的情况下判断为有结晶析出,另一方面,将观察不到的情况判断为没有结晶析出。

[0156] 对实施例 1 ~ 3、6、8 以及 9 和比较例 4 的各个水凝胶颗粒进行在 5℃ 的氛围下保存 2 周的情况下的同样的试验评价。另外,对实施例 1 ~ 3、6、8 以及 9 和比较例 1 以及 4 的各个水凝胶颗粒进行在 40℃ 的氛围下保存 2 周的情况下的同样的试验评价。

[0157] (试验评价结果)

[0158] 试验评价结果如表 1 和表 2 所示。

[0159] 体积基准平均粒径在实施例 1 ~ 5 以及 7 ~ 9 和比较例 1 ~ 3 和 5 中都为 150 μm, 实施例 6 为 176 μm, 比较例 4 为 161 μm。

[0160] 在室温下的保存稳定性评价为,相对于实施例 1 ~ 9 都没有结晶析出,比较例 1 ~ 5 都有结晶析出。

[0161] 在 5℃ 的氛围下的保存稳定性评价为,实施例 1 ~ 3、6、8 以及 9、和比较例 4 都没有结晶析出。

[0162] 在 40℃ 的氛围下的保存稳定性评价为,实施例 1 ~ 3、6、8 以及 9、和比较例 4 都没有结晶析出,相对于此,比较例 1 有结晶析出。

[0163] [ 试验评价 2]

[0164] (紫外线防御化妆品)

[0165] < 实施例 10 >

[0166] 对实施例 1 的水凝胶颗粒,调制组成比为水凝胶颗粒 50 质量 %、苯氧乙醇(东邦化学公司制造商品名:Hysorb EPH)0.2 质量 %、乙醇 10.00 质量 %、以及精制水 39.8 质量 % 的浆料。关于此浆料,调查其用于紫外线防御化妆品中的适合性,将其与表 4 中记载的化妆品基剂混合来调制紫外线防御化妆品,将其作为实施例 10。

[0167] 具体来说,配合为:水凝胶颗粒浆料 20 质量 %、对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(BASF Japan 公司制造商品名:Uvinul MC80)8.5 质量 %,二甲聚硅氧烷(信越化学工业公司制造商品名:Silicon KF-96A (10cs))1.0 质量 %、丙烯酸共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造 Carbopol ETD2020)0.1 质量 %、丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名:PEMULEN TR-2)0.2 质量 %、丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名:PEMULEN TR-1)0.2 质量 %、苯氧乙醇(东邦化学工业公司制造商品名:Hysorb EPH)0.4 质量 %、液体氢氧化钾(48%)0.36 质量 %,乙醇 10 质量 %、以及余量为精制水。

[0168] < 比较例 6 >

[0169] 混合表 4 中记载的化妆品基剂以调制紫外线防御化妆品,将其作为比较例 6。

[0170] 具体来说,在比较例 6 中配合为:对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯(BASF Japan 公司制造商品名:Uvinul MC80)8.5 质量 %、二甲聚硅氧烷(信越化学工业公司制造商品名:Silicon KF-96A (10cs))1.0 质量 %、二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯(BASF Japan 公司制造商品名:Uvinul Aplus)1.35 质量 %、硬脂酸甘油酯(花王公司制造商品名:RHEODOL MS-60)1.35 质量 %、丙烯酸共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名:Carbopol ETD2020)0.1 质量 %、丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名:PEMULEN TR-2)0.2 质量 %、丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物(Nikko Chemicals Co.,Ltd. 制造商品名:PEMULEN TR-1)0.2 质量 %、苯氧乙醇(东邦化学工业公司制造商品名:Hysorb EPH)0.4 质量 %、液体氢氧化钾(48%)0.36 质量 %、乙醇 10 质量 %、以及余量为

精制水。

[0171] [表 4]

[0172]

	实施例 10	比较例 6
水凝胶颗粒浆料	20	0
对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯 BASF 公司制造 商品名: Uvinul MC80	8.5	8.5
二甲聚硅氧烷 信越化学工业公司制造 商品名: Silicon KF-96A (10cs)	1.0	1.0
二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 BASF 公司制造 商品名: Uvinul Aplus		1.35
硬脂酸甘油酯 花王公司制造 商品名: RHEODOL MS-60		1.35
丙烯酸共聚物 Nikko Chemicals Co.,Ltd.制造 商品名: Carbopol ETD2020	0.1	0.1
丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物 Nikko Chemicals Co.,Ltd.制造 商品名: PEMULEN TR-2	0.2	0.2
丙烯酸-甲基丙烯酸烷基酯共聚物 Nikko Chemicals Co.,Ltd.制造 商品名: PEMULEN TR-1	0.2	0.2
苯氧乙醇 东邦化学工业公司制造 商品名: Hysorb EPH	0.4	0.4
液体氢氧化钾 (48%)	0.36	0.36
乙醇	10	10
精制水	余量	余量
使用感	4.3	4.3
保存稳定性 (50°C, 1 个月)	A	C
分离确认试验 (200mL 烧杯, 转速 10rpm, 搅拌 60 分钟)	A	C

[0173] (试验评价方法)

[0174] < 实际使用试验 >

[0175] 对实施例 10 以及比较例 6 的各个紫外线防御化妆品, 让 3 名专门评价小组成员涂布于前腕部, 进行涉及使用时的水润感的实际使用试验。然后按照下述评价标准求得 3 个人的平均分。

[0176] - 评价标准 -

[0177] 5 分……水润

[0178] 4 分……稍微水润

[0179] 3 分……不好说

[0180] 2 分……稍微不水润

[0181] 1 分……不水润

[0182] < 保存稳定性 >

[0183] 对实施例 10 和比较例 6 的各个紫外线防御化妆品, 在 50°C 的温度氛围下静置 1 个月保管之后目视确认分离的有无, 按照以下的标准进行评价。

[0184] < 分离确认试验 >

[0185] 将 200mL 的实施例 10 以及比较例 6 的各紫外线防御化妆品, 装入 200mL 烧杯中, 目视确认搅拌机中转速为 10rpm 搅拌 60 分钟之后的分离的有无, 按照以下的标准进行评价。

[0186] A : 不分离

[0187] B : 稍微有分离

[0188] C : 有分离

- [0189] (试验评价结果)
- [0190] 在表 4 中显示评价结果。
- [0191] 在实际使用试验中使用感的平均分为, 实施例 10 为 4.3, 比较例 6 为 4.3。
- [0192] 在 50℃ 下一个月的保存稳定性为, 实施例 10 为 A, 比较例 6 为 C。
- [0193] 分离确认试验的分离的有无为, 实施例 10 为 A, 比较例 6 为 C。
- [0194] 产业上的利用可能性
- [0195] 本发明对于水凝胶颗粒及其制造方法有用。