



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104780900 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201380059651. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 07

A61K 8/39(2006. 01)

(30) 优先权数据

A61K 8/06(2006. 01)

2012-250130 2012. 11. 14 JP

A61K 8/19(2006. 01)

A61Q 17/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/080066 2013. 11. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/077174 JA 2014. 05. 22

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 村田武司 山田健一

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

水包油型乳化组合物

(57) 摘要

本发明的水包油型乳化组合物,所述水包油型乳化组合物金属氧化物粉末的稳定配合性优异,且均匀涂布性优异、对皮肤的收敛佳、延展与附着性佳、发粘感与毛糙感被抑制、且使用性佳、经时稳定性优异、保湿效果高。本发明的水包油型乳化组合物含有下述(A)~(C)成分:(A)烷基或烯基的碳原子数为20以上且24以下,环氧乙烷的平均加成摩尔数为1.5以上且4以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;(B)液状油;(C)疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。

1. 一种水包油型乳化组合物, 其中,
含有下述 (A) ~ (C) 成分:
(A) 烷基或烯基的碳原子数为 20 以上且 24 以下, 环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;
(B) 液状油;
(C) 疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。
2. 如权利要求 1 所述的水包油型乳化组合物, 其中,
(A) 成分与 (C) 成分的含量质量比 A/C 是 0.01 以上且 0.7 以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的水包油型乳化组合物, 其中,
相对于组合物总量, (C) 成分的含量为 0.1 质量%以上且 30 质量%以下。
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
(C) 成分是对从氧化锌、氧化钛以及氧化铈中选择的 1 种或 2 种以上的金属氧化物粉末进行疏水化处理后的粉末。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
对所述微粒子金属氧化物粉末的疏水化处理是从使用硅酮或硅树脂的表面处理、以及使用甲基氢聚硅氧烷的表面处理中选择的 1 种以上的表面处理。
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
(B) 成分含有液状的有机紫外线吸收剂以及化妆品用油剂。
7. 如权利要求 6 所述的水包油型乳化组合物, 其中,
液状的有机紫外线吸收剂是从对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、对甲氧基肉桂酸-2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸异丙酯·肉桂酸二异丙酯混合物、三甲氧基肉桂酸甲基双(三甲基硅氧基)硅烷基异戊酯、对二甲基氨基苯甲酸戊酯、对二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯、水杨酸乙二醇酯、水杨酸-2-乙基己酯、水杨酸苄酯、水杨酸高孟酯、奥克立林以及亚苄基丙二酸盐聚硅氧烷中选择的 1 种以上。
8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
相对于组合物总量, (B) 成分的含量为 0.5 质量%以上且 30 质量%以下。
9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
进一步含有 (D) 水溶性高分子。
10. 如权利要求 9 所述的水包油型乳化组合物, 其中,
(D) 成分是从羧乙烯聚合物、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、黄原胶、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、以及透明质酸或其碱金属盐中选择的 1 种或 2 种以上。
11. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
(A) 成分与 (B) 成分的含量质量比 A/B 为 0.02 以上且 1 以下。
12. 如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的水包油型乳化组合物, 其中,
所述水包油型乳化组合物的平均乳化粒径为 1 ~ 30 μm 。
13. 一种权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的水包油型乳化组合物的作为防晒用皮肤外用剂的用途。
14. 一种水包油型乳化组合物的制造方法, 其特征在于,

将下述 (A) 成分～(C) 成分、油相成分以超过 45℃ 温度加温溶解, 再将该油相成分与 15～40℃ 温度的水相成分乳化;

(A) 烷基或烯基的碳原子数为 20 以上且 24 以下, 环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;

(B) 液状油;

(C) 疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。

15. 如权利要求 13 所述的水包油型乳化组合物的制造方法, 其中, 在所述水相成分中缓缓添加油相成分并使其乳化。

水包油型乳化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及稳定配合紫外线散射剂的水包油型乳化组合物。

背景技术

[0002] 近年来有指出日常生活中的防晒对策的重要性,就连对紫外线具有防御效果的化妆品,也期待开发出容易连续使用的使用感清爽的水包油型乳化型防晒化妆品。

[0003] 为提高紫外线防御效果,在这些水包油型乳化化妆品中有使用紫外线吸收剂、或氧化锌、氧化钛等金属氧化物粉末。特别是若金属氧化物粉末配合较多,不仅经时会发生粉末的凝聚、沉淀等,也会有粘度降低、乳化分离、析出等经时稳定性降低的问题。

[0004] 为解决这些问题,有提案:通过使用丙烯酰基二甲基牛磺酸盐与丙烯酸羟乙酯的共聚物、以及氧化钛等粉体,从而获得粉体分散性、经时稳定性佳,且使用感优异的水包油型乳化化妆品(参照专利文献1)。另外,有提案:通过使用氧化锌、以及丙烯酰胺与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的交联共聚物及/或丙烯酸·丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物、HLB10以上的表面活性剂、硅油、以及水,从而获得经时稳定性佳,且使用感、透明性、耐水性均优异的水包油型乳化化妆品(参照专利文献2)。

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开2006-8796号公报

[0007] 专利文献2:日本专利特开2005-272389号公报

[0008] 专利文献3:国际公开第2011/136121号

[0009] 专利文献4:国际公开第2011/155404号

发明内容

[0010] 本发明提供含有下述成分(A)~(C)的水包油型乳化组合物:

[0011] (A) 烷基或烯基的碳原子数是20以上且24以下,环氧乙烷的平均加成摩尔数是1.5以上且4以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;

[0012] (B) 25℃下呈液状的油剂;

[0013] (C) 疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。

[0014] 另外,本发明提供上述水包油型乳化组合物的作为防晒用皮肤外用剂的用途、以及上述水包油型乳化组合物的制造方法。

附图说明

[0015] 图1是实施例1的水包油型乳化组合物中在乳化颗粒界面(油相界面)所存在的结构体电子显微镜照片。

[0016] 图2是实施例1的乳化颗粒的显微镜照片。

[0017] 图3是比较例1的乳化颗粒的显微镜照片。

[0018] 图4是比较例2的乳化颗粒的显微镜照片。

[0019] 图 5 是比较例 3 的乳化颗粒的显微镜照片。

[0020] 图 6 是比较例 4 的乳化颗粒的显微镜照片。

具体实施方式

[0021] 专利文献 1 所记载的水包油型乳化化妆品中,如果在水包油型乳化化妆品中不并用作分散剂用的特定的丙烯酸有机硅,则粉体的分散性差,反之则有因丙烯酸有机硅而导致的肌肤紧绷感,使得使用感恶化的问题。另外,专利文献 2 所记载的水包油型乳化化妆品中,涂布时的延展、附着性差,就使用性而言不能满足。

[0022] 因此,本发明提供:金属氧化物粉末的稳定配合性优异,且均匀涂布性优异、对皮肤的收敛佳、延展与附着性佳、发粘感与毛糙感被抑制、且使用性佳、经时稳定性优异、保湿效果高的水包油型乳化组合物。

[0023] 本发明者发现通过将烷基或烯基的碳原子数为 20 以上且 24 以下,环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚(以下称为“聚氧乙烯烷基醚(A)”)与水溶性高分子并用于水系组合物,便可获得显著的水分蒸散抑制效果(专利文献 3)。然而,当在含有特定极性油的油相中混合入上述聚氧乙烯烷基醚(A)时,会有水分蒸散抑制效果降低的问题(专利文献 4)。因此,本发明者针对油相中的上述聚氧乙烯烷基醚(A)行为进行详细研究,结果发现上述聚氧乙烯烷基醚(A)会存在于水相与油相的界面处并形成结构体。另外,含有疏水化处理微粒子金属氧化物粉末的水包油型乳化组合物,因为在油相中包含有疏水化处理微粒子金属氧化物粉末,因而会有乳化粒径较大、容易呈不均匀、不易保持经时稳定性的问题,但发现通过在该油相中含有聚氧乙烯烷基醚(A),便可获得乳化颗粒呈微细化、凝聚与沉淀被抑制、稳定性显著提高、且均匀涂布性优异、对皮肤的收敛佳、且延展与附着性佳、发粘感与毛糙感被抑制、涂布后的保湿效果优异的水包油型乳化组合物,从而完成本发明。

[0024] 本发明的水包油型乳化组合物,是乳化颗粒呈微细且均匀、经时稳定性优异、均匀涂布性优异、对皮肤的收敛佳、且延展与附着性佳、发粘感与毛糙感被抑制、且保湿效果(抑制从皮肤的水分蒸散而造成的保湿效果)优异。本发明的水包油型乳化组合物适用于防晒用途。

[0025] 以下,针对本发明的构成进行详述。

[0026] 本发明的水包油型乳化组合物(实施例 1),按下述条件利用透过型电子显微镜进行观察,结果确认到如图 1 所示在直径约 5 μm 的乳化颗粒表面(油相界面)上形成层状结构体。所以,本发明中所谓“结构体”是表示在油相界面处局部性存在的层状结构体。另外,该层状结构体经 X 射线解析得知是由聚氧乙烯烷基醚(A)形成的多层微脂粒(multilamella vesicle)。

[0027] [测定条件]

[0028] 装置:透过型电子显微镜(日本电子制 JEM-1011 型)

[0029] 条件:加速电压 100kV

[0030] 试料制作:冷冻断裂复膜法

[0031] 试料制作装置日本电子制 JFD-9010 型

[0032] 本发明所使用的(A)聚氧乙烯烷基或烯基醚,是烷基或烯基的碳原子数为 20 以上

且 24 以下,环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下。

[0033] 聚氧乙烯烷基醚 (A) 的烷基或烯基可为直链也可为支链,不论其结构,但优选为直链或支链的烷基、更优选为直链的烷基。烷基或烯基的碳原子数是 20 以上且 24 以下、优选为碳原子数 21 以上且 23 以下、更优选为碳原子数 22 的二十二烷基。若烷基或烯基的碳原子数小于 20 时,便无法存在于油相界面处形成结构体。另外,若烷基或烯基的碳原子数超过 24 时,因为油相较不易溶解,因而在制剂上不优选。

[0034] 聚氧乙烯烷基醚 (A) 的环氧乙烷的平均加成摩尔数是 1.5 以上且 4 以下的范围、优选为 1.5 以上且 3 以下、更优选为 1.5 以上且 2.5 以下。若平均加成摩尔数小于 1.5 时,因为结晶性较高、不易溶解于油相,因而不优选。另外,若平均加成摩尔数超过 4 时,不易在油相界面处形成结构体。一般可得到的聚氧乙烯烷基醚 (A) 是以所需的聚合度为中心的环氧乙烷的加成摩尔数的范围分布极广的混合物,但是对于本发明而言,平均加成摩尔数在上述范围内是重要的。

[0035] 本发明的聚氧乙烯烷基醚 (A) 可以举出例如:聚氧乙烯 (2) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (2) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (2) 二十四烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十四烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十四烷基醚等,优选可以举出例如:聚氧乙烯 (2) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十二烷基醚。另外,若所使用的聚氧乙烯烷基醚 (A) 的平均加成摩尔数在上述范围内,也可并用除这些例示的聚氧乙烯烷基醚以外的聚氧乙烯烷基醚。

[0036] 本发明的水包油型乳化组合物中的聚氧乙烯烷基醚 (A) 的含量,相对于组合物总量,优选为 0.01 质量%以上、更优选为 0.05 质量%以上、进一步优选为 0.1 质量%以上,且优选为 15 质量%以下、更优选为 10 质量%以下、进一步优选为 5 质量%以下。具体的范围优选为 0.01 ~ 15 质量%、更优选为 0.05 ~ 10 质量%、进一步优选为 0.1 ~ 5 质量%。若在该范围内,便较容易在油相界面处形成结构体,可轻易地配合于油相中,因而优选。

[0037] 本发明所使用的 (B) 25℃ 下呈液状的油剂是具有在 1 气压下、25℃ 下呈流动性状态的油剂,包括糊状油剂在内。包括液状的有机紫外线吸收剂、以及通常化妆品所使用的油剂 (化妆品用油剂) 在内。本发明中,为提高紫外线防御效果,优选为含有液状的有机紫外线吸收剂。

[0038] 液状的有机紫外线吸收剂可以举出例如:对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、对甲氧基肉桂酸-2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸异丙酯·肉桂酸二异丙酯混合物、三甲氧基肉桂酸甲基双(三甲基硅氧基)硅烷基异戊酯、对二甲基氨基苯甲酸戊酯、对二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯、水杨酸乙二醇酯、水杨酸-2-乙基己酯、水杨酸苄酯、水杨酸高孟酯 (Homomenthyl salicylate)、奥克立林 (octocrylene, 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸异辛酯)、亚苄基丙二酸盐聚硅氧烷 (Dimethico-diethyl benzalmalonate, 聚硅氧烷-15) 等。

[0039] 其中,优选为对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、水杨酸-2-乙基己酯、水杨酸高孟酯、奥克立林、亚苄基丙二酸盐聚硅氧烷,从改善乳化状态以及经时稳定性的观点出发,更优选为对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、奥克立林、亚苄基丙二酸盐聚硅氧烷,进一步优选为对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯。

[0040] 液状油中所含的除上述有机紫外线吸收剂以外的化妆品用油剂,只要是在 1 气压

下、25℃环境下呈液状的即可,其余并无特别的限定。具体可举出例如:α-烯烃低聚物、液体异链烷烃、液体石蜡、异十六烷、氢化聚异丁烯、角鲨烷等烃油;三辛酸甘油酯、酪梨油、橄榄油、麻油、米糠油、藏花油、大豆油、玉米油、菜籽油、葵花油、棉籽油、貂油等甘油三酯;油酸、异硬脂酸等脂肪酸;肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸丁酯、棕榈酸异丙酯、油酸乙酯、亚麻油酸乙酯、亚麻油酸异丙酯、辛酸鲸蜡酯、月桂酸己酯、肉豆蔻酸癸酯、油酸癸酯、油酸油酯、月桂酸异硬脂酯、肉豆蔻酸异十三烷基酯、肉豆蔻酸异鲸蜡酯、肉豆蔻酸异硬脂酯、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、棕榈酸辛酯、棕榈酸异鲸蜡酯、棕榈酸异硬脂酯、二油酸丙二醇酯、油酸异癸酯、异硬脂酸异丙酯、2-乙基己酸鲸蜡酯、2-乙基己酸硬脂酯、二癸酸丙二醇酯、二油酸丙二醇酯、三-2-乙基己酸甘油酯、三(辛酸·癸酸)甘油酯、异壬酸异壬酯、癸二酸二异丙酯、异硬脂酸丙二醇酯等酯油;2-辛基十二醇、异硬脂醇、油醇等支链或不饱和的高级醇;二甲基聚硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷等硅油。

[0041] 其中,优选为肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、肉豆蔻酸异鲸蜡酯、2-乙基己酸鲸蜡酯、三-2-乙基己酸甘油酯、三(辛酸·癸酸)甘油酯、异壬酸异壬酯、癸二酸二异丙酯、异硬脂酸丙二醇酯、异十六烷、角鲨烷、氢化聚异丁烯、二甲基聚硅氧烷,从改善(C)成分毛糙的观点出发,更优选为癸二酸二异丙酯、肉豆蔻酸辛基十二烷基酯、二甲基聚硅氧烷,进一步优选为二甲基聚硅氧烷。

[0042] 本发明的水包油型乳化组合物中的(B)成分的含量,相对于化妆品总量,从抑制发粘感与毛糙、且保持紫外线防御效果的观点出发,优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为3质量%以上,且优选为30质量%以下、更优选为25质量%以下、进一步优选为20质量%以下。具体优选为0.5~30质量%、更优选为1~25质量%、进一步优选为3~20质量%。另外,为降低液状油的含量、且提高紫外线防御效果,液状的有机紫外线吸收剂在液状油中的质量含量比优选为0.5以上、更优选为0.6以上、进一步优选为0.7以上。

[0043] 上述(A)成分与(B)成分的含量质量比(A/B),从发粘感·毛糙感、经时稳定性的观点出发,优选为0.02以上、更优选为0.03以上,且优选为1以下、更优选为0.5以下、进一步优选为0.2以下。A/B的具体范围优选为0.02~1、更优选为0.03~0.5、进一步优选为0.03~0.2。

[0044] 本发明采用的(C)疏水化处理微粒子金属氧化物粉末中,所使用的金属氧化物粉末只要是在医药品、化妆品、食品领域所利用即可,其余并无特别的限制,从市场上取得容易度的观点出发,优选举出例如从氧化锌、氧化钛、氧化铈、氧化铁以及氧化铬中选择的1种以上。当使用于防晒用途时,优选使用从紫外线散射效果高的氧化锌、氧化钛以及氧化铈中选择的1种或2种以上的金属氧化物粉末。另外,这些金属氧化物粉末可含有+2价以上的微量元素,可将铁、锆、钙、锰、镁、钇等金属单独或适当组合2种以上,含于上述微粒子金属氧化物粉末中。

[0045] 微粒子氧化锌粉末已有市售如:FINEX-25、FINEX-50、FINEX-75(堺化学公司制);MZ500系列、MZ700系列(TAYCA公司制);ZnO-350(Sumitomo Osaka Cement公司制)等。微粒子氧化钛粉末已有市售如:TT0-55系列、TT0-51系列(石原产业公司制);JR系列、JA系列(TAYCA公司制)等。另外,微粒子氧化铈包含日挥公司或SEIMI CHEMICAL公司所出售的高纯度铈。其中,优选使用微粒子氧化锌粉末或微粒子氧化钛粉末。

[0046] 本发明所使用的微粒子金属氧化物粉末的平均粒径优选为 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.012\ \mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.015\ \mu\text{m}$ 以上,且优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下。具体的平均粒径优选为 $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ 范围、更优选为 $0.012 \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.015 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。若平均粒径在该范围内,便可抑制凝聚性,呈稳定,可确保制剂透明性,因而优选。另外,平均粒径的测定是利用激光衍射/散射法测定。

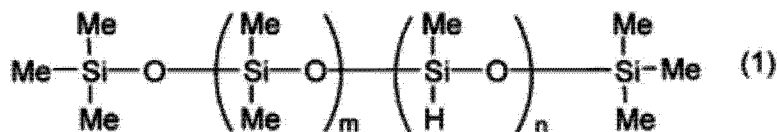
[0047] 本发明所使用微粒子金属氧化物粉末的形状可以举出例如:球状、棒状、纺锤状、针状、不定形状等,若平均粒径在上述范围内,则可使用任意形状。

[0048] 对上述微粒子金属氧化物粉末进行的疏水化处理并无特别的限定,可进行各种表面处理,例如:氟化合物处理、硅酮处理、硅树脂处理、悬滴处理、硅烷偶合剂处理、钛偶合剂处理、油剂处理、N-酰化赖氨酸处理、聚丙烯酸处理、金属皂处理、氨基酸处理、无机化合物处理、等离子体处理、机械化学处理、以及事先利用硅烷化合物或硅氮烷化合物等进行表面处理。

[0049] 优选举出例如使用硅酮或硅树脂的表面处理、使用甲基氢聚硅氧烷或下述式(1)的甲基氢聚硅氧烷·二甲基聚硅氧烷共聚物的表面处理剂的处理、使用硅烷化合物或硅氮烷化合物的表面处理剂的处理。更优选为使用硅酮或硅树脂的表面处理、使用甲基氢聚硅氧烷的表面处理。

[0050] [化1]

[0051]



[0052] (m, n 是整数, $1 \leq m+n \leq 60$)

[0053] 上述使用硅酮或硅树脂的表面处理,可以举出例如日本专利第 3187440 号公报所记载,通过将氧化锌粉末等金属氧化物用由有机聚硅氧烷类以及硅树脂所构成的硅酮化合物(但,硅烷化合物除外)中的至少 1 种以上,以非气相状态被覆后,再在含氧氛围中以 $600 \sim 950^\circ\text{C}$ 温度进行煅烧,从而将氧化硅被覆金属氧化物表面的方法。

[0054] 上述硅烷化合物或硅氮烷化合物优选为具有碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基或氟化烷基,且与无机氧化物具有反应性的硅烷化合物或硅氮烷化合物,具体是下述一般式(2)所示的硅烷化合物或一般式(3)所示的硅氮烷化合物,可使用 1 种或 2 种以上。

[0055] $\text{RR}^1_n\text{SiX}_{3-n} \quad (2)$

[0056] (n 是表示 0 或 1 的整数; R 是表示碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基或氟化烷基(可为直链、也可为支链); R^1 是表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的烷基; X 是表示卤原子或烷氧基。)

[0057] $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{SiNHSiR}^5\text{R}^6\text{R}^7 \quad (3)$

[0058] ($R^2 \sim R^7$ 是表示碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基或氟化烷基(可为直链、也可为支链),可各自独立或相同。)

[0059] 具体的硅烷化合物可以举出例如:己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷等。其中,进一步优选为辛基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷。硅氮烷

化合物的优选例是六甲基二硅氮烷。该硅烷化合物或硅氮烷化合物具有处理较容易均匀、且供应容易、成本廉价的特征,另外,当将经这些化合物进行表面处理过的 (C) 微粒子金属氧化物粉末配合于制品时,化妆品的分散性等特性优异,因而优选。

[0060] 上述利用硅烷化合物或硅氮烷化合物进行的处理方法,可以举出例如:通过在正己烷、环己烷、低级醇等的有机溶剂中,将硅烷化合物或硅氮烷化合物、与氧化锌粉末等金属氧化物进行混合,依情况进行微粉碎后,再利用加热或减压除去有机溶剂,优选以 80 ~ 250℃ 进行加热处理的方法等,而使硅烷化合物或硅氮烷化合物在氧化锌等金属氧化物的表面上,利用反应性基团进行化学反应的方法。

[0061] 此外,还可以举出例如日本专利特开 2007-326902 号公报所记载,针对化妆品颜料利用特定的聚硅氧烷化合物进行被覆处理后,再在水中烷基烷氧基硅烷进行表面处理的方法。

[0062] 表面处理剂对微粒子金属氧化物粉末的被覆量,相对于使用粉末的总量,优选为 3 质量%以上、更优选为 5 质量%以上,且优选为 15 质量%以下、更优选为 10 质量%以下。具体的被覆量优选为 3 ~ 15 质量%、更优选为 5 ~ 10 质量%。若在该范围内,这些粉末表面便可被表面处理剂均匀被覆,在氧化锌等粉末表面上不会有表面处理剂发生凝聚、析出。

[0063] (C) 疏水化处理微粒子金属氧化物的含量,相对于组合物总量,优选为 0.1 质量%以上、更优选为 1 质量%以上,且优选为 30 质量%以下、更优选为 25 质量%以下、进一步优选为 20 质量%以下。具体的范围优选为 0.1 ~ 30 质量%、更优选为 1 ~ 25 质量%、进一步优选为 1 ~ 20 质量%。若在该范围内,粉末的分散性好、且也不会发生制剂粘度上升变大的问题。

[0064] (C) 疏水化处理微粒子金属氧化物关系到 UVA 防御能力提高、高温稳定性改善,因而在 (C) 成分中,疏水化处理微粒子氧化锌粉末优选含有 60 质量%以上。

[0065] 本发明的水包油型乳化组合物中,从乳化颗粒微细化的观点出发、以及均匀涂布性、延展·附着性佳、保湿感的观点出发,(A) 成分与 (C) 成分的含量质量比 (A/C) 优选为 0.01 以上、更优选为 0.04 以上、进一步优选为 0.05 以上、更进一步优选为 0.1 以上,且优选为 0.7 以下、更优选为 0.6 以下、进一步优选为 0.5 以下、更进一步优选为 0.4 以下。具体的 A/C 范围优选为 0.01 ~ 0.7、更优选为 0.04 ~ 0.6、进一步优选为 0.05 ~ 0.6、更进一步优选为 0.05 ~ 0.5、更进一步优选为 0.1 ~ 0.5、更进一步优选为 0.1 ~ 0.4。

[0066] 本发明的水包油型乳化组合物中,从均匀涂布性、UV 防御效果、延展·附着性佳、毛糙感的观点出发,(B) 成分与 (C) 成分的含量质量比 (B/C) 优选为 0.62 以上、更优选为 0.65 以上。另外,从提高 UV 防御效果的观点出发,优选为 10 以下。具体的 B/C 范围优选为 0.62 以上、更优选为 0.65 以上、进一步优选为 0.62 ~ 10、更进一步优选为 0.65 ~ 10。

[0067] 本发明中为提高油相的分散稳定性,优选进一步使用 (D) 水溶性高分子。本发明所使用的水溶性高分子可以举出例如:水溶性阳离子性高分子、阴离子性高分子、非离子性高分子、以及两性高分子或双极性高分子 (dipolar polymer) 等。

[0068] 阳离子性高分子具体可以举出例如:具有氯化 0-[2-羟基-3-(三甲基氨基)丙基] 基的羟乙基纤维素 (聚季铵盐-10)、(乙烯吡咯啉酮-甲基丙烯酸二甲氨基甲基乙酯共聚物二乙基硫酸盐 (聚季铵盐-11)、氯化甲基乙烯咪唑鎓·乙烯吡咯啉酮共聚物等。

[0069] 阴离子性高分子具体可以举出例如:羧乙烯聚合物、羧甲基纤维素、卡拉胶

(carrageenan)、黄原胶、聚苯乙烯磺酸酯、琼脂、甘地胶 (Ghatti gum)、刺梧桐树胶、果胶、海藻酸盐 (alginate)、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸或甲基丙烯酸的碱金属以及铵盐等丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物、透明质酸或其碱金属盐。

[0070] 非离子性高分子具体可以举出例如：纤维素醚(羟丁基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟乙基纤维素等)、丙二醇海藻酸、聚丙烯酰胺、聚(环氧乙烷)、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基瓜尔胶、刺槐豆胶 (locust bean gum)、直链淀粉、羟乙基直链淀粉、淀粉以及淀粉衍生物以及它们的混合物等。

[0071] 两性高分子或双极性高分子具体可以举出例如：辛基丙烯酰胺 / 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物、聚季铵盐 -47、聚季铵盐 -43 等。

[0072] 这些水溶性高分子可使用 1 种、或适当组合使用 2 种以上。从对各种剂形的应用容易度观点出发，优选可以举出例如从羧乙烯聚合物、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、黄原胶、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、(丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、(丙烯酰胺 / 丙烯酸铵) 共聚物、聚丙烯酸酯 -13、以及透明质酸或其碱金属盐所构成群组中选择的 1 种或 2 种以上。另外，优选从羧乙烯聚合物、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、黄原胶、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、以及透明质酸或其碱金属盐中选择的 1 种或 2 种以上。

[0073] 这些成分已有市售，可以举出例如：SEPPIC 公司出售的 SEPIGEL305(聚丙烯酰胺、氢化聚异丁烯(或(C13、14) 异链烷烃)、月桂醇 -7、水)、SEPINOV EMT 10((丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物)、SIMULGEL NS((丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、角鲨烷、聚山梨酸酯 60、水)、SIMULGEL FL((丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、异十六烷、聚山梨酸酯 60、水)、SEPIPLUS S((丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、聚异丁烯、PEG-7 三羟甲基丙烷椰子油烷基醚、水)、SIMULGEL EG((丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、异十六烷、聚山梨酸酯 80、水)、SEPIPLUS 265((丙烯酰胺 / 丙烯酸铵) 共聚物、聚异丁烯、聚山梨酸酯 20、水)、SEPIPLUS 400(聚丙烯酸酯 -13、聚异丁烯、聚山梨酸酯 20、水)；CP Kelco 公司出售的 KELTROL(黄原胶)(括号内是所含成分)。

[0074] 相对于组合物总量，(D) 成分的含量优选为 0.01 质量%以上、更优选为 0.05 质量%以上，且优选为 5 质量%以下、更优选为 3 质量%以下。具体的范围优选为 0.01 ~ 5 质量%、更优选为 0.05 ~ 3 质量%。若在该范围内，可保持制剂的稳定性、且也不会有水溶性高分子造成的发粘感，因而优选。

[0075] 本发明中，从涂布时的延展、抑制发粘感、提高耐水·耐汗性的观点出发，优选为进一步在水包油型乳化组合物中含有 (E) 碳原子数 1 ~ 3 的饱和一元醇。(E) 成分具体可以举出例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇。

[0076] (E) 成分的含量并无特别的限定，从提高涂布时的延展、抑制发粘感、改善耐水·耐汗性的观点出发，相对于组合物总量，优选为 1 质量%以上、更优选为 3 质量%以上、进一步优选为 5 质量%以上，且优选为 25 质量%以下、更优选为 20 质量%以下、进一步优选为 15 质量%以下。具体的范围优选为 1 ~ 25 质量%、更优选为 3 ~ 20 质量%、进一步

优选为 5 ~ 15 质量%。

[0077] 本发明中,为提高保湿性、涂布时的延展优良度,优选为进一步在水包油型乳化组合中含有(F)多元醇。(F)成分可以举出例如:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(平均分子量小于650)、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇(平均分子量小于650)、异戊二醇、1,3-丁二醇等二醇类;甘油、双甘油、聚甘油。其中,优选使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇,进一步优选为二丙二醇。这些多元醇可使用1种、或适当组合使用2种以上。

[0078] (F)成分的含量从提高保湿性、涂布时的延展优良度的观点出发,相对于组合物总量,优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上,且优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下、更进一步优选为10质量%以下。具体的范围优选为0.1~30质量%、更优选为0.5~20质量%、进一步优选为0.5~15质量%、更进一步优选为1~15质量%、更进一步优选为1~10质量%。

[0079] 本发明的水包油型乳化组合物中,水的含量从形成经时稳定性优异的水包油型乳化组合物的观点出发,相对于组合物总量,优选为40质量%以上、更优选为45质量%以上,且优选为80质量%以下、更优选为75质量%以下。具体优选为40~80质量%、更优选为45~75质量%。

[0080] 本发明的水包油型乳化组合物中,除上述成分以外,在不影响本发明效果的范围内,可使用通常化妆品中所配合的各种表面活性剂、低级醇、氟化合物、树脂、增粘剂、抗菌防腐剂、香料、保湿剂、盐类、溶剂、抗氧化剂、螯合剂、中和剂、pH调节剂、驱虫剂、生理活性成分等成分。

[0081] 本发明的水包油型乳化组合物的用途并无特别的限制,适用于化妆品、医药品、准医药品等。本发明的乳化组合物从水分的闭塞效果优异的观点出发,最好使用为不用冲洗而保持于皮肤上的形式的皮肤外用剂,优选使用于防晒用途,特别优选使用于防晒、晒黑(suntan)、化妆底妆化妆品、具有紫外线防御能力的粉底等。

[0082] 本发明的水包油型乳化组合物的剂形可适用为液状、乳液状、乳霜状、糊状、固态状、多层状等,可适用为片状剂、喷雾剂、摩斯剂。

[0083] 本发明的水包油型乳化组合物通过在油相中含有上述(A)~(C)成分,便可抑制疏水处理微粒子金属氧化物粉末进入水相中、形成微细乳化颗粒、提高油相分散性、获得优异的经时稳定性。本发明的水包油型乳化组合物的乳化颗粒结构是如上所述,可认为(A)成分存在于乳化颗粒(油相)的界面处,形成柔软结构体(多层微脂粒结构),且在油相中(C)成分稳定地分散于(B)成分中。通过这样的结构体,可获得乳化颗粒被微细化、凝聚与沉淀被抑制、稳定性显著提高,且均匀涂布性优异、对皮肤的收敛佳、延展及附着性好、发粘感与毛糙感被抑制、以及涂布后的良好保湿效果。

[0084] 本发明的水包油型乳化组合物的平均乳化粒径,从经时稳定性、均匀涂布的观点出发,优选为1 μ m以上,且优选为30 μ m以下、更优选为25 μ m以下、进一步优选为20 μ m以下。具体优选为1~30 μ m、更优选为1~25 μ m、进一步优选为1~20 μ m。另外,乳化颗粒的平均粒径是重复测定显微镜照片任意视野中的任意20个颗粒的粒径,再从个数标准平均值求得。

[0085] 本发明的水包油型乳化组合物为提高聚氧乙烯烷基醚(A)对油相界面的配向性,

优选通过将含有上述 (A) ~ (C) 成分的油相成分以超过 45℃ 温度进行加温溶解,再使该油相成分与 15 ~ 40℃ 水相成分进行乳化来制造。更具体而言,将上述 (A) ~ (C) 成分与其它油相成分一起,以超过 45℃ 的温度(优选为 50 ~ 80℃ 的温度)进行加温溶解,并均匀搅拌混合。然后,将 15 ~ 40℃ (优选为 20 ~ 30℃) 的水相成分与上述油相成分,利用转相乳化或非转相乳化等方法均匀混合,而形成水包油型乳化组合物。此时,优选在水相成分中缓缓添加油相成分而使其乳化,特别优选在水相(包含 (D) 成分)中缓缓添加上述经均匀搅拌的油相,经均匀搅拌混合后,冷却至室温而制造乳化组合物。在油相投入于水相的同时,聚氧乙烯烷基醚 (A) 会在油相界面处形成结构体,获得稳定的水包油型乳化组合物。

[0086] 关于上述实施方式,本发明更进一步公开以下的实施方式。

[0087] < 1 > 一种水包油型乳化组合物,其中,含有下述 (A) ~ (C) 成分:

[0088] (A) 烷基或烯基的碳原子数为 20 以上且 24 以下,环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;

[0089] (B) 液状油;

[0090] (C) 疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。

[0091] < 2 > 如 < 1 > 所记载的水包油型乳化组合物,其中,(A) 成分的烷基或烯基的碳原子数优选为 21 以上且 23 以下、更优选为 22。

[0092] < 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所记载的水包油型乳化组合物,其中,(A) 成分的环氧乙烷的平均加成摩尔数优选为 1.5 以上且 3 以下、更优选为 1.5 以上且 2.5 以下。

[0093] < 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物,其中,(A) 成分优选为从聚氧乙烯 (2) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十烷基醚、聚氧乙烯 (2) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (4) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (2) 二十四烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十四烷基醚、以及聚氧乙烯 (4) 二十四烷基醚中选择的 1 种以上;更优选为从聚氧乙烯 (2) 二十二烷基醚、聚氧乙烯 (3) 二十二烷基醚、以及聚氧乙烯 (4) 二十二烷基醚中选择的 1 种以上。

[0094] < 5 > 如 < 1 > ~ < 4 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物,其中,(A) 成分的含量,相对于组合物总量,优选为 0.01 质量% 以上、更优选为 0.05 质量% 以上、进一步优选为 0.1 质量% 以上,且优选为 15 质量% 以下、更优选为 10 质量% 以下、进一步优选为 5 质量% 以下。

[0095] < 6 > 如 < 1 > ~ < 5 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物,其中,(A) 成分的含量,相对于组合物总量,优选为 0.01 ~ 15 质量%、更优选为 0.05 ~ 10 质量%、进一步优选为 0.1 ~ 5 质量%。

[0096] < 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物,其中,(B) 成分优选为含有液状的有机紫外线吸收剂以及化妆品用油剂。

[0097] < 8 > 如 < 7 > 所记载的水包油型乳化组合物,其中,液状的有机紫外线吸收剂优选为从对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、对甲氧基肉桂酸-2-乙氧基乙酯、对甲氧基肉桂酸异丙酯·肉桂酸二异丙酯混合物、三甲氧基肉桂酸甲基双(三甲基硅氧基)硅烷基异戊酯、对二甲基氨基苯甲酸戊酯、对二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯、水杨酸乙二醇酯、水杨酸-2-乙基己酯、水杨酸苄酯、水杨酸高孟酯、奥克利林以及亚苄基丙二酸盐聚硅氧烷中选择的 1 种以上。

[0098] < 9 > 如 < 7 > 或 < 8 > 所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 化妆品用油剂优选为从烃油、甘油三酯、脂肪酸、酯油、高级醇以及硅油中选择的 1 种以上。

[0099] < 10 > 如 < 1 > ~ < 9 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 相对于组合物总量, (B) 成分的含量优选为 0.5 质量% 以上、更优选为 1 质量% 以上、进一步优选为 3 质量% 以上, 且优选为 30 质量% 以下、更优选为 25 质量% 以下、进一步优选为 20 质量% 以下。

[0100] < 11 > 如 < 1 > ~ < 10 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 相对于组合物总量, (B) 成分的含量优选为 0.5 ~ 30 质量%、更优选为 1 ~ 25 质量%、进一步优选为 3 ~ 20 质量%。

[0101] < 12 > 如 < 7 > ~ < 11 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (B) 成分中的液状的有机紫外线吸收剂的质量含量比优选为 0.5 以上、更优选为 0.6 以上、进一步优选为 0.7 以上。

[0102] < 13 > 如 < 1 > ~ < 12 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (A) 成分与 (B) 成分的含量质量比 (A/B) 优选为 0.02 以上、更优选为 0.03 以上, 且优选为 1 以下、更优选为 0.5 以下、进一步优选为 0.2 以下。

[0103] < 14 > 如 < 1 > ~ < 13 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (A) 成分与 (B) 成分的含量质量比 (A/B) 优选为 0.02 ~ 1、更优选为 0.03 ~ 0.5、进一步优选为 0.03 ~ 0.2。

[0104] < 15 > 如 < 1 > ~ < 14 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分优选为对从氧化锌、氧化钛以及氧化铈中选择的 1 种或 2 种以上的金属氧化物粉末进行疏水化处理后的粉末。

[0105] < 16 > 如 < 1 > ~ < 15 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分的平均粒径优选为 0.01 μm 以上、更优选为 0.012 μm 以上、进一步优选为 0.015 μm 以上, 且优选为 1 μm 以下、更优选为 0.2 μm 以下、进一步优选为 0.1 μm 以下。

[0106] < 17 > 如 < 1 > ~ < 16 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分的平均粒径优选为 0.01 ~ 1 μm 、更优选为 0.012 ~ 0.2 μm 、进一步优选为 0.015 ~ 0.1 μm 。

[0107] < 18 > 如 < 1 > ~ < 17 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 对上述微粒子金属氧化物粉末进行的疏水化处理, 优选为氟化合物处理、聚硅氧处理、聚硅氧树脂处理、悬滴处理、硅烷偶合剂处理、钛偶合剂处理、油剂处理、N-酰化赖氨酸处理、聚丙烯酸处理、金属皂处理、氨基酸处理、无机化合物处理、等离子体处理、机械化学处理、利用硅烷化合物或硅氮烷化合物进行的表面处理; 更优选为从使用硅酮或硅树脂的表面处理、以及使用甲基氢聚硅氧烷的表面处理中选择的 1 种以上的表面处理。

[0108] < 19 > 如 < 1 > ~ < 18 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分的疏水化处理的量, 相对于粉末总量, 优选为 3 质量% 以上、更优选为 5 质量% 以上, 且优选为 15 质量% 以下、更优选为 10 质量% 以下。

[0109] < 20 > 如 < 1 > ~ < 19 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分的含量, 相对于组合物总量, 优选为 0.1 质量% 以上、更优选为 1 质量% 以上, 且优选为 30 质量% 以下、更优选为 25 质量% 以下、进一步优选为 20 质量% 以下。

[0110] < 21 > 如 < 1 > ~ < 20 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分的含量, 相对于组合物总量, 优选为 0.1 ~ 30 质量%、更优选为 1 ~ 25 质量%、进一步优选为 1 ~ 20 质量%。

[0111] < 22 > 如 < 1 > ~ < 21 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (C) 成分中含有的疏水化处理微粒子氧化锌粉末, 优选为 60 质量% 以上。

[0112] < 23 > 如 < 1 > ~ < 22 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (A) 成分与 (C) 成分的含量质量比 (A/C) 优选为 0.01 以上、更优选为 0.04 以上、进一步优选为 0.1 以上, 且优选为 0.7 以下、更优选为 0.6 以下、进一步优选为 0.4 以下。

[0113] < 24 > 如 < 1 > ~ < 23 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (A) 成分与 (C) 成分的含量质量比 (A/C) 优选为 0.01 ~ 0.7、更优选为 0.04 ~ 0.6、进一步优选为 0.1 ~ 0.4。

[0114] < 25 > 如 < 1 > ~ < 24 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 进一步含有 (D) 水溶性高分子。

[0115] < 26 > 如 < 25 > 所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (D) 成分优选为从羧乙烯聚合物、丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、黄原胶、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、(丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、(丙烯酰胺 / 丙烯酸铵) 共聚物、聚丙烯酸酯-13、以及透明质酸或其碱金属盐中选择的 1 种或 2 种以上, 更优选为从羧乙烯聚合物丙烯酸·甲基丙烯酸烷基酯共聚物、黄原胶、羟丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺、(丙烯酸 Na/ 丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na) 共聚物、以及透明质酸或其碱金属盐中选择的 1 种或 2 种以上。

[0116] < 27 > 如 < 25 > 或 < 26 > 所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (D) 成分的含量, 相对于组合物总量, 优选为 0.01 质量% 以上、更优选为 0.05 质量% 以上, 且优选为 5 质量% 以下、更优选为 3 质量% 以下。

[0117] < 28 > 如 < 25 > ~ < 27 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, (D) 成分的含量, 相对于组合物总量, 优选为 0.01 ~ 5 质量%、更优选为 0.05 ~ 3 质量%。

[0118] < 29 > 如 < 1 > ~ < 28 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 水的含量, 相对于组合物总量, 优选为 40 质量% 以上、更优选为 45 质量% 以上, 且优选为 80 质量% 以下、更优选为 75 质量% 以下。

[0119] < 30 > 如 < 1 > ~ < 29 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 优选为用于防晒用途。

[0120] < 31 > 如 < 1 > ~ < 30 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 水包油型乳化组合物的平均乳化粒径优选为 1 μm 以上, 且优选为 30 μm 以下、更优选为 25 μm 以下、进一步优选为 20 μm 以下。

[0121] < 32 > 如 < 1 > ~ < 31 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 水包油型乳化组合物的平均粒径优选为 1 ~ 30 μm 、更优选为 1 ~ 25 μm 、进一步优选为 1 ~ 20 μm 。

[0122] < 33 > 如 < 1 > ~ < 32 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 通过将含有 (A) ~ (C) 成分的油相成分, 优选以超过 45℃、更优选以 50 ~ 80℃ 的温度加温溶解, 再将该油相成分与优选为 15 ~ 40℃、更优选为 20 ~ 30℃ 的水相成分乳化而获得。

[0123] < 34 > 如 < 33 > 所记载的水包油型乳化组合物, 其中, 优选在上述水相成分中缓

缓添加油相成分并使其乳化。

[0124] < 35 > 一种防晒用皮肤外用剂, 是使用 < 1 > ~ < 34 > 中任一项所记载的水包油型乳化组合物。

[0125] < 36 > 一种水包油型乳化组合物的制造方法, 其特征在于, 将含有下述 (A) 成分 ~ (C) 成分的油相成分, 以超过 45℃ 温度进行加温溶解, 再将该油相成分与 15 ~ 40℃ 温度的水相成分乳化;

[0126] (A) 烷基或烯基的碳原子数为 20 以上且 24 以下, 环氧乙烷的平均加成摩尔数为 1.5 以上且 4 以下的聚氧乙烯烷基或烯基醚;

[0127] (B) 液状油;

[0128] (C) 疏水化处理微粒子金属氧化物粉末。

[0129] < 37 > 如 < 36 > 所记载的水包油型乳化组合物的制造方法, 其中, 在上述水相成分中缓缓添加油相成分并使其乳化。

[0130] [实施例]

[0131] 以下, 利用实施例针对本发明进行更详细说明, 但本发明并不仅局限于此。

[0132] 针对说明中下述实施例、比较例所使用的耐水性试验以及感官评价方法进行说明。

[0133] (1) 乳化状态评价

[0134] 在刚制造表 1 所示试料后马上利用显微镜进行观察, 并依照下述标准进行评价。另外, 在显微镜观察时, 当有形成大致球形的漂亮乳化颗粒时, 便针对显微镜照片中任意视野的任意 20 个颗粒重复测定粒径, 并从个数标准平均值求取该乳化颗粒的平均粒径。

[0135] [利用显微镜观察进行的乳化状态判定标准]

[0136] 3 : 内相 (油相) 中有进入粉体, 形成大致球形的漂亮乳化颗粒

[0137] 2 : 内相中虽有粉体进入, 但乳化颗粒形状 · 大小呈不均匀

[0138] 1 : 粉体漏出于外相 (水相) 中

[0139] (2) 闭塞性试验

[0140] 分别在表 1、2 所示试料每 100 μ l 中, 添加亲水性薄膜过滤器 (MF-Millipore GSWP02500、日本 Millipore 公司制; 孔径 0.22 μ m、截断为过滤器直径 15mm 后使用), 于 37℃ 加热板上充分干燥, 制成试料干燥膜过滤器。在槽中装入纯水 5g, 利用上述试料干燥膜过滤器加盖, 测定湿度 30%、温度 30℃ 下的重量变化。将该项结果经利用最小二乘法所计算出 ($nX+m$; X 是时间 h) 的 n 设为水分蒸散速度 (单位: mg/h), 求取以绝对值描点的各试料 3 次的平均值。另外, 水分蒸散速度是水分蒸散速度越小, 则蒸散越受抑制。

[0141] (3) 均匀涂布评价

[0142] 在 PMMA 板上, 将表 1、2 所示试料均匀涂布 2mg/cm², 并使干燥。经试料干燥后, 利用 SPF 分析仪 (SPF 290S plus、Optometricus USA, Inc 制), 测定 PMMA 板上的试料规定 8 处的吸收光谱 (波长 370nm) 透过率 (%)。计算 8 处透过率的最大值与最小值差 (最大值 - 最小值), 以值越小则均匀涂布性越高进行评价。

[0143] (4) UV 防御能力试验

[0144] 将各试料以及参考例 1 的试料以 2mg/cm² 比例涂布于 PMMA 板上, 经干燥后, 针对 PMMA 板上的试料规定的 8 处利用 SPF 分析仪 (SPF290S plus、Optometricus USA, Inc 制)

测定紫外线防御能力。与参考例相比较,利用下式求取各试料的 UV 防御能力提高率,并根据下述评价标准进行评价。

[0145] UV防御能力提高率(%) = (试料的平均 SPF 值)/(参考例 1 的平均 SPF 值) × 100

[0146] [UV 防御能力提高率的评价标准]

[0147] 4 : 超过 110 %

[0148] 3 : 90 % 以上且小于 110 %

[0149] 2 : 70 % 以上且小于 90 %

[0150] 1 : 小于 70 %

[0151] (5) 感官评价

[0152] 由 10 位专业评价小组人员,针对实际使用表 2 所示试料时的延展・附着性优良度(均匀延展且无斑点)、以及保湿感、发粘感、毛糙感的有无等各项使用特性,依照下述评价标准进行评价,以平均分数表示。

[0153] (评价标准)

[0154] (a) 延展・附着性的优良度

[0155] 5 分 : 延展・附着性非常好

[0156] 4 分 : 延展・附着性好

[0157] 3 分 : 延展・附着性普通

[0158] 2 分 : 延展・附着性差

[0159] 1 分 : 延展・附着性非常差

[0160] (b) 保湿感

[0161] 5 分 : 肌肤滋润感非常高

[0162] 4 分 : 肌肤滋润感高

[0163] 3 分 : 普通

[0164] 2 分 : 肌肤滋润感少

[0165] 1 分 : 肌肤滋润感非常少

[0166] (c) 发粘感

[0167] 5 分 : 发粘感非常少

[0168] 4 分 : 发粘感少

[0169] 3 分 : 普通

[0170] 2 分 : 发粘感多

[0171] 1 分 : 发粘感非常多

[0172] (d) 毛糙感

[0173] 5 分 : 毛糙感非常弱

[0174] 4 分 : 毛糙感弱

[0175] 3 分 : 普通

[0176] 2 分 : 毛糙感强

[0177] 1 分 : 毛糙感非常强

[0178] 以下,针对本发明所使用的疏水化处理微粒子金属氧化物粉末进行说明。

[0179] (制造例 1 : 辛基三乙氧基硅烷表面处理薄片状氧化锌粉末的制造)

[0180] 制作由薄片状氧化锌粉末（平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 、平均颗粒厚度 $0.032\ \mu\text{m}$ 、板状比 9、铁元素含量 $0.01\text{mol}\%$ ）93 质量份、辛基三乙氧基硅烷 7 质量份、以及甲苯构成的浆料，使用珠磨机（SHINMARU ENTERPRISES 公司制 DYNOMILL）进行粉碎・破碎。接着，在减压下加热馏除甲苯后，使用送风气流型干燥机以 150°C 进行 4 小时加热处理，获得辛基三乙氧基硅烷表面处理薄片状氧化锌粉末。

[0181] （制造例 2：甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌粉末的制造）

[0182] 制作由微粒子氧化锌粉末（大致球状、平均粒径 20nm ）95 质量份、甲基氢聚硅氧烷（KF-99P、信越化学工业公司制）5 质量份、以及异丙醇构成的浆料，经充分搅拌・粉碎后，于减压下加热馏除溶剂，在空气中以 150°C 进行 4 小时加热处理，获得甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌粉末。

[0183] （制造例 3：辛基三乙氧基硅烷表面处理微粒子氧化钛粉末的制造）

[0184] 制作由微粒子氧化钛粉末（大致球状、平均粒径 $0.017\ \mu\text{m}$ ）93 质量份、辛基三乙氧基硅烷 7 质量份、以及甲苯构成的浆料，使用珠磨机（SHINMARU ENTERPRISES 公司制 DYNOMILL）进行粉碎・破碎。接着，在减压下加热馏除甲苯后，使用送风气流型干燥机以 150°C 进行 4 小时加热处理，获得辛基三乙氧基硅烷表面处理微粒子氧化钛粉末。

[0185] （制造例 4：甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化钛粉末的制造）

[0186] 制作由微粒子氧化钛粉末（大致球状、平均粒径 $0.017\ \mu\text{m}$ ）95 质量份、甲基氢聚硅氧烷（KF-99P、信越化学工业公司制）5 质量份、以及异丙醇构成的浆料，经充分搅拌・粉碎后，于减压下加热馏除溶剂，在空气中以 160°C 进行 4 小时加热处理，获得甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化钛粉末。

[0187] [聚氧乙烯烷基醚的种类的研究]

[0188] [实施例 1、比较例 1～4]

[0189] 依照表 1 所示配方制备水包油型防晒霜。使用其实施上述试验。试验结果合并记于表 1 中。

[0190]

[表 1]

成分		实施例1	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
1	A 聚氧乙烯(2)二十二烷基醚	1				
2	聚氧乙烯(5)二十二烷基醚			1		
3	聚氧乙烯(2)硬脂基醚				1	
4	聚氧乙烯(2)鲸蜡基醚					1
5	B 二甲硅油(运动粘度(25℃) 6mm ² /s)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
6	B 对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯※1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
7	B 奥克立林※2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
8	C 辛基三乙氧基硅烷表面处理薄片状氧化锌粉末(制造例1)	4	4	4	4	4
9	C 甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌粉末(制造例2)	6	6	6	6	6
10	甘油	2	2	2	2	2
11	乙醇	5	5	5	5	5
12	D (丙烯酸Na/丙烯酸基二甲基牛磺酸Na)共聚物※3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
13	D 黄原胶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14	乙二胺四乙酸二钠	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
15	纯水	余量	余量	余量	余量	余量
评价	乳化状态评价	A (7.4μm)	A (47.5μm)	A (22.9μm)	B	B
	闭塞性评价	4.3	5.2	5.3	54	5.5
	均匀性涂布评价	3.2	11.5	9.3	9.4	10.1

※1 Uvinul® MC-80(BASF公司制)
※2 PARSOL® 340(DSM Nutrition Japan公司制)
※3 SIMULGEL EG(SEPPIC 公司制)

[0191] (制造方法)
[0192] a:将成分(1)～(9)以70℃进行加热溶解,并均匀混合。

[0193] b:将成分(10)～(15)以室温($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$)均匀混合。

[0194] c:一边搅拌b、一边缓缓添加a并均匀混合。

[0195] d:将c冷却至室温。

[0196] 实施例1的使用聚氧乙烯(2)二十二烷基醚的试料中,内相(油相)中有粉体进入,获得均匀且微细的乳化颗粒(平均乳化粒径: $7.4\mu\text{m}$)(图2),均匀涂布性也优异。另外,发现经涂布后的水分的闭塞效果也优异的效果。另一方面,比较例1未使用聚氧乙烯(2)二十二烷基醚的试料中,虽内相(油相)中有粉体,形成比较均匀的乳化颗粒,但乳化颗粒大于实施例1的试料(平均乳化粒径: $47.5\mu\text{m}$)(图3),均匀涂布性差。

[0197] 此外,比较例2～4的分别将聚氧乙烯(2)二十二烷基醚取代为聚氧乙烯(5)二十二烷基醚、聚氧乙烯(2)硬脂基醚、聚氧乙烯(2)鲸蜡基醚的试料中,乳化粒径大于实施例1的试料、或者乳化颗粒的乳化颗粒形状・大小呈不均匀,均匀涂布性差(图4～图6)。另外,涂布后的水分的闭塞效果仅能获得与比较例1几乎相同的效果,无法获得利用聚氧乙烯(5)二十二烷基醚、聚氧乙烯(2)硬脂基醚、聚氧乙烯(2)鲸蜡基醚的添加所带来的水分闭塞效果。

[0198] [配合量比的研究]

[0199] [实施例2～16、参考例1]

[0200]

[表 2]

成分		实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	参考例1
1	A 聚氧乙烷(C)二十二烷基醚	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	0.1	0.5	8	0.5	8	1
2	B 二甲硅油(运动粘度(25℃) 6mm²/s)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.5	1.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4	5.5
3	B 对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯※1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	1.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	3.5	7.5
4	B 奥克立林※2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
5	C 辛基三乙氧基硅烷表面处理薄片状氧化锌粉末(制造例1)	12	9	2.4	2	1.6	4	4	4		12	12	12	4		6	4
6	C 甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌粉末(制造例2)	8	6	3.6	3	2.4	6	6	6			8	8	6	1	5	6
7	C 辛基三乙氧基硅烷表面处理微粒子氧化锌粉末(制造例3)									12	8						
8	C 甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌粉末(制造例4)									8							
9	甘油	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
10	1,3-丁二醇	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	乙醇	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
12	D (丙烯酸Na/丙烯酸二甲基牛磺酸Na)共聚物※3	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	2.5
13	D 黄原胶	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14	乙二胺四乙酸二钠	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
15	纯水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
		0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.379	0.161	0.044	0.076	0.076	0.008	0.038	0.606	0.038	1.039	
A/B		0.050	0.067	0.167	0.200	0.250	0.500	0.100	0.100	0.050	0.050	0.005	0.025	0.800	0.500	0.727	
A/C		0.660	0.880	2.200	2.640	3.300	1.320	0.620	2.270	0.660	0.660	0.660	0.660	1.320	13.200	0.700	
B/C		3	3.5	3.2	3.3	3.5	3.5	5.8	3.6	3.1	3.0	5.3	4.2	4.8	3.2	5.1	
均匀性涂布评价		4	3	4	4	1	3	1	3	4	4	4	4	3	1	2	
UV防御效果		4.1	4.3	4.6	4.8	4.8	4.1	3.8	4.5	4	4.1	4.1	4.2	4	4.4	3.8	
延展・附着力		4.2	4.1	4.3	4.2	4.3	4.6	4.2	4.6	4.2	4.3	4.1	4.2	4.6	4.3	4.5	
保湿感		4.6	4.6	4.4	4.5	4.4	4	4.5	4.1	4.5	4.4	4.2	4.3	4	4.3	4.2	
发粘感		4	4.1	4.3	4.8	4.8	4.1	4	4.5	4	4	3.8	4	4	4.8	3.8	
毛糙感																	
评价																	

- [0201] (制造方法)
- [0202] a:将成分(1)～(8)以70℃进行加热溶解,并均匀混合。

[0203] b:将成分(9)～(15)依室温(25℃±3℃)进行均匀混合。

[0204] c:一边搅拌b,一边缓缓添加a并均匀混合。

[0205] d:将c冷却至室温。

[0206] 实施例2～16的试料中,延展·附着性、保湿感、发粘感的优良度、毛糙感的优良度等任一项评价均获得优异评价。表2中,就UV防御能力试验结果,与参考例1相比较,UV防御能力较低的实施例也适用于不太要求UV防御能力的日常使用防晒霜。

[0207] 以下列举本发明乳化组合物的配方例。其延展·附着性佳、毛糙感与发粘感被抑制、稳定性、UV防御能力均优异、且保湿效果也优异。

[0208] 配方例1(水包油型防晒霜)

[0209] 成分

[0210]

[(A) 成分]	含量 (质量%)
聚氧乙烯(2)二十二烷基醚	1
[(B) 成分]	
对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯	8.0
肉豆蔻酸辛基十二烷基酯	1.0
二甲基聚硅氧烷(6mm ² /s)	4.5
[(C) 成分]	
辛基三乙氧基硅烷表面处理薄片状氧化锌 (制造例1)	4.0
甲基氢聚硅氧烷表面处理微粒子氧化锌 (制造例2)	5.0
[(D) 成分]	
(丙烯酸 Na/丙烯酰基二甲基牛磺酸 Na)共聚物	2.5
黄原胶	0.1
透明质酸	0.1
[F 成分]	
甘油	0.5
1,3-丁二醇	1.5
[E 成分]	

[0211]

乙醇	10
[其它成分]	
乙二胺四乙酸二钠	0.02
苯氧基乙醇	0.1
海藻提取物（丸善制药公司制：海藻提取物 M）	0.1
水解胶原蛋白（成和化成公司制：PROMOIS WU-32R）	0.1
蜂王浆提取物（ICHIMARU PHARCO 公司制：蜂王浆提取物）	0.1
薏苡籽提取物（丸善制药公司制：薏苡仁提取液 BG-S）	0.1
火棘提取物（丸善制药公司制：火棘）	0.1
水芥菜提取物（Silab 公司制：WaterCress-KB）	0.1
纯水	余量

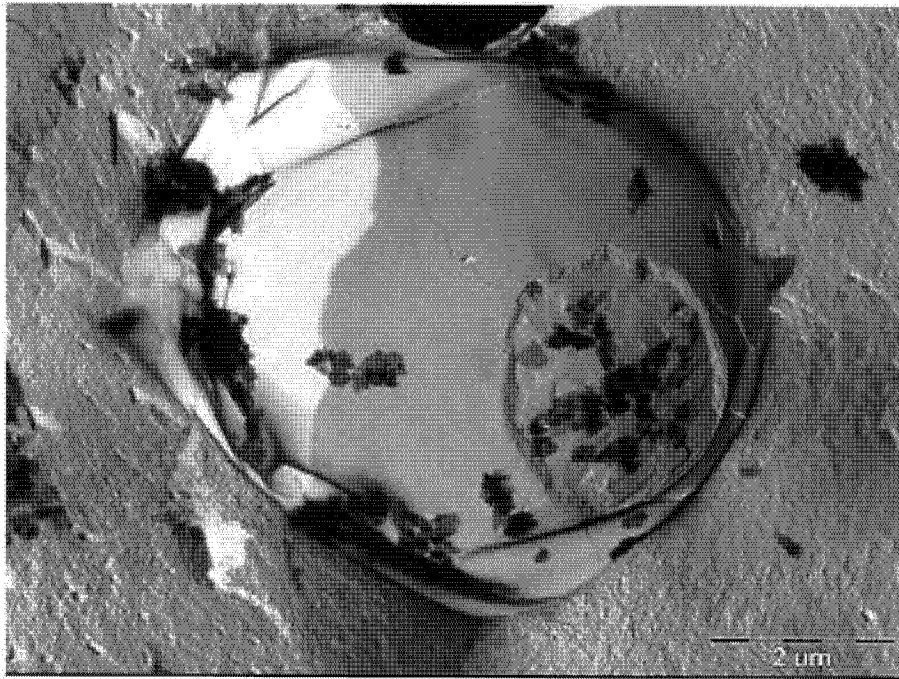


图 1

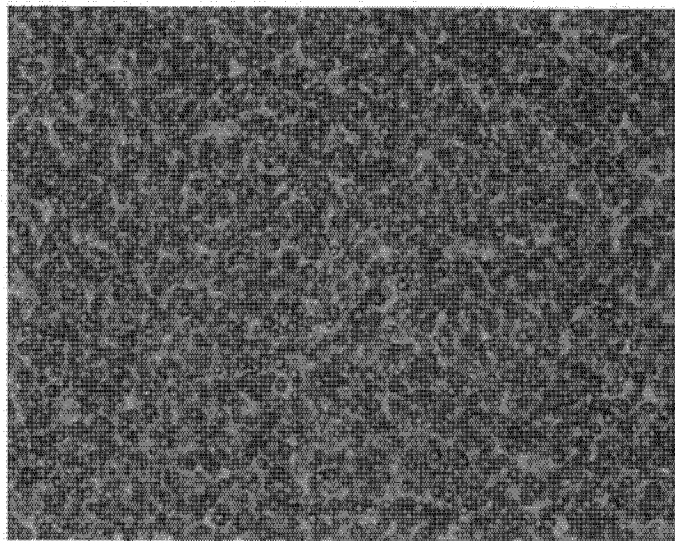


图 2

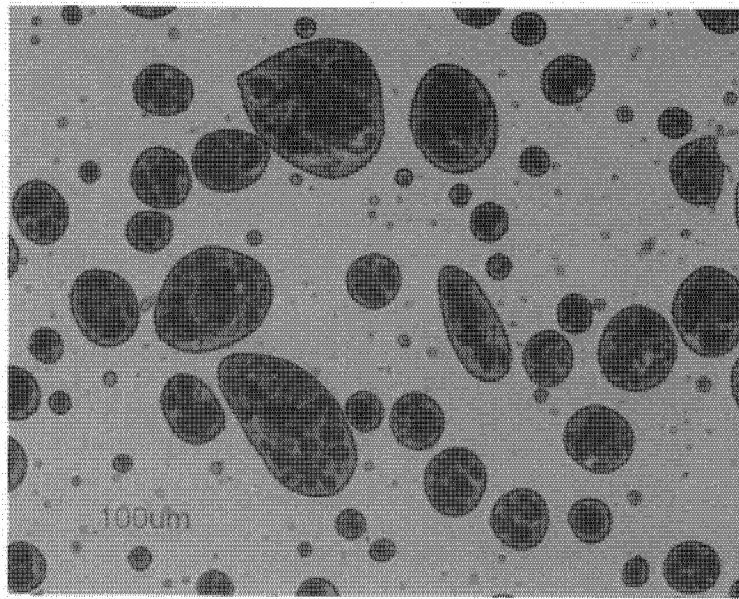


图 3

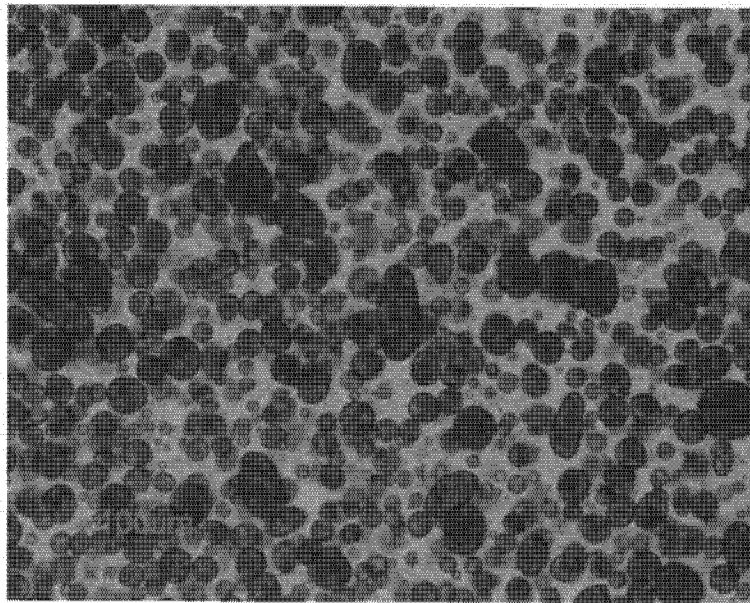


图 4

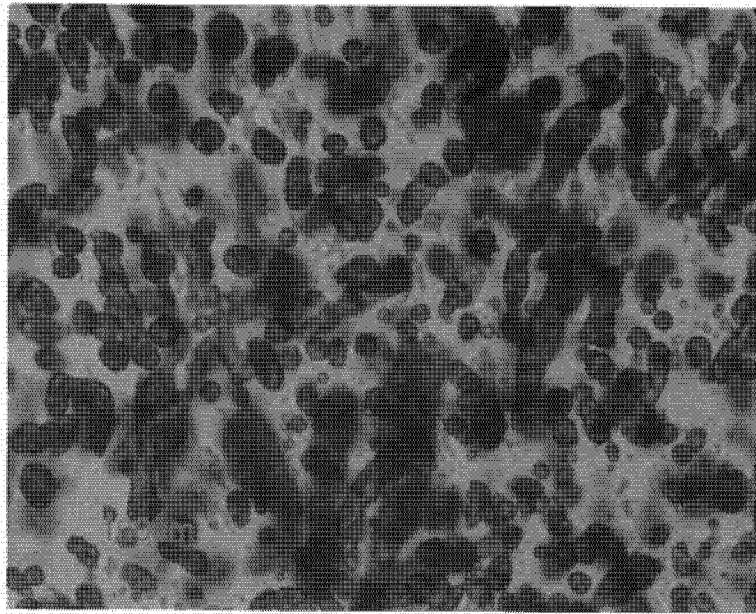


图 5

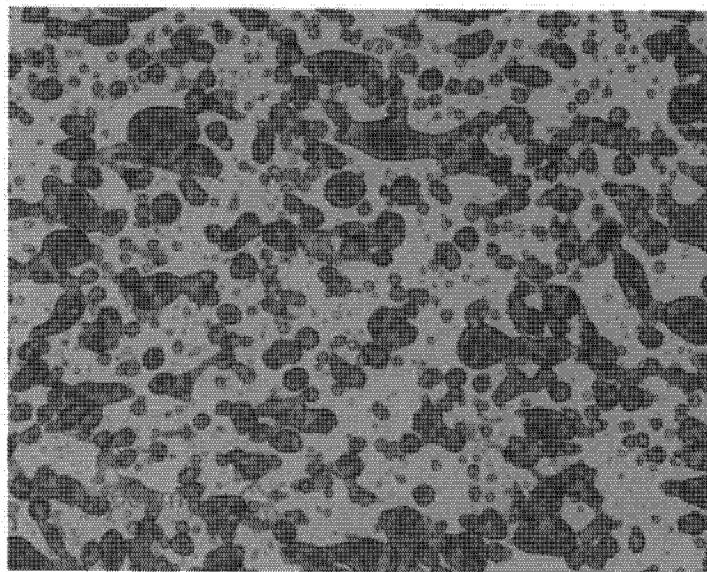


图 6