

嘉南藥理科技大學
化粧品科技研究所

碩士論文

探討配方組成對防曬產品之安定性
與有效性之影響

The Effect of Different Compositions on the Stability and
Efficacy of Sunscreen Cosmetics

指導教授：張妙玲助理教授

研究生：潘裕紫

中華民國九十六年七月三十一日

嘉南藥理科技大學
化粧品科技研究所
Department of Cosmetic
China-Nan University of Pharmacy and Science

碩士論文
Thesis for the Degree of Master

探討配方組成對防曬產品之安定性
與有效性之影響

The Effect of Different Compositions on the Stability and
Efficacy of Sunscreen Cosmetics

指導教授：張妙玲助理教授(Miaw-Lin Chang)

研究生：潘裕紫(Yu-Tzu Pan)

中華民國九十六年七月三十一日

31, July 2007

嘉南藥理科技大學
碩士學位考試委員會審定書

本校 化妝品科技研究所 碩士班 潘裕紫 君
所提論文 探討配方組成對防晒產品之安定性
與有效性之影響

The Effect of Different Compositions on the
Stability and Efficacy of Sunscreen Cosmetics

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

考試委員：楊朝河 陳美成
張妙玲 _____

指導教授：張妙玲

系主任（所長）：楊朝河

中華民國九十六年 7 月 31 日



嘉南藥理科技大學 碩士論文全文電子檔案上網授權書

本授權書所授權之論文全文電子檔案，為本人於嘉南藥理科技大學，撰寫之碩士學位論文。(以下請擇一勾選)

- 同意立即開放
- 同意一年後開放，原因是：_____
- 同意二年後開放，原因是：_____
- 同意三年後開放，原因是：有效配方仍然繼續評估中

以非專屬、無償授權嘉南藥理科技大學圖書館和國家圖書館。基於推動「資源共享、互惠合作」之理念，於回饋本校與社會作為學術研究目的之用，得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟、學位論文全文系統、網路或其他各種方法收錄、重製、與發行，或再授權他人以各種方法重製與利用，以提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

研究生簽名：潘裕紫

論 文 名 稱：探討配方組成對防晒產品之安定性
與有效性之影響

指導教授：張妙玲

系所：化粧品科技研究所

學號：G9418024

日期：民國96年7月31日

備註：

1. 本授權書請填寫並以黑色筆親筆簽名後，裝訂於各紙本論文封面後之次頁。
2. 讀者基於非個人營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法有關規定辦理。

摘 要

背景與目的：由於臭氧層的破壞，人們爲了保護肌膚免於日光引起光害，如紅斑、黑斑、雀斑、光老化、免疫系統封閉、光敏感性及皮膚癌等，使得防曬化粧品成爲化粧品市場熱門需求與選項，然而由於市售商品品質良莠不齊，價位參差不一，因此如何保障消費者能夠經濟且有效安全的使用防曬化粧品，已經成爲重要課題。再加上一直以來防曬化粧品之期刊所發表提供的實驗參考配方，其商業應用性仍多待證實；而許多可應用性配方則多以專利性質發表，因此涉及專利問題與商業機密，也不易獲得。所以擬透過實驗設計，探討並尋求影響化粧品之有效性與安定性之間重要因素，以及這些重要因素之間的交互作用如何影響產品之特性，因而開發真正具有潛力且具有學術參考價值的防曬化粧品配方。**實驗方法：**本研究整理近十年所發表之防曬產品資訊，發現有許多發表牽涉載體系統與防曬成分刺激性配方探討；另一方面從市售產品之物性評估及比對產品包裝標示，發現之間存在許多相異性。因而本研究先實驗篩選適合應用防曬配方之界面活性劑與系統，再改變不同變因，包括乳化添加順序、攪拌速度、乳化溫度(冷、熱乳化)以及變換防曬成分，如單一添加或兩種以上防曬成分添加等等對產品安定性及有效性之影響，並從中找尋最佳之防曬配方。**結果：**爲找尋最佳界面活性劑系統，實驗四種界面活性劑

(Tween/Span、Covacream、CD pol、P135)對防曬成分與油相成分之乳化能力，發現以 Covacream 在各種不同油脂與防曬成分中有較好的乳化能力，亦即所製得的防曬乳液(霜)產品具有最佳的安定性。其流變行為顯示有最好的使用性、塗抹感及觸感。另外以單一或兩種以上防曬成分添加的產品，發現化學性成分產品其所使用的防曬成分濃度與 SPF 有效性呈現較好之線性關係，亦即化學性防曬的使用濃度越高 SPF 的有效性就隨之比例提高而增加。另混合添加比添加較單一成分之添加有較好的 SPF 值。結論：目前所製得具代表性且安定性與效率好的防曬乳霜配方為(安定性約達 180 天，SPF 值 60，PA***)：

Covacream 3g、Squalane 3g、C.C.T. 3g、Finsolv TN 3g、MOS 70 6g、Parsol MCX 5g、Parsol 1789 2g、Benzophen-3 1g、TiO₂ 4g、Germaben II 0.8g、P.G.5g、Carbopol 940 0.3g 及去離子水到產品總量 100 g。

關鍵字：光傷害、防曬劑、防曬霜、物化性質、不安定性、防曬係數

Abstract

For decades, people have been in photodamage, primary due to the severely broken ozone layer in the atmosphere. During the day, most people apply suncreams on their skin for protecting them from photodamage such as spots, freckle, wrinkle, pigmentation, photoaging, skin disease, and even skin cancer. The needs for counteracting against the UV-induced skin damage and increasing skin protection against UV rays lead to the development of suncreams with high effectiveness- or high SPF. However, it is well known that the higher the SPF of suncreams, the greater the stimulating on skin. So it is important to search for the ways to improve SPF without increasing the level of sunscreen actives. A great number of such suncreams have been commercialized. Indeed their quality, safety and effectiveness are not guaranteed. Moreover, most of the reports on these suncreams have been published in patent, it is really hard to obtain these suncream's information including the know-how about production technique and commercialized secret. Hence, this study is designed to investigate the development of elegant suncreams with high safe and effectiveness.

For the study, four of approved sunscreens are selected as active agents against UV rays. Different compositions including sunscreen alone and combinations of sunscreens are incorporated and various emulsification processes are performed. But in the presence of sunscreen , suncreams easily exhibit a tendency to have instability. Thus, their changes in physicochemical properties such as droplet size, conductivity, rheological behavior need to be realized to optimize sunscreen formulations. On the other hand, the efficacy of these suncreams is

determined instrumentally by in vitro SPF method. From the results, we found that the instability of sun products will significantly impact on the efficacy. This will result in different SPF value in every part of a sun product. Fortunately, sunscreen formulations with good storage stability for storage are obtained when compared to the commercialized suncreams. Moreover, the suncreams with combinations exhibited higher SPF than those with sunscreen alone. Based on these findings, a desired formulations has been obtained . With high SPF of 60 and reasonable stability , it is composed of Covacream 3g, Squalane 3g, C.C.T. 3g, Finsolv TN 3g, MOS 70 6g. Parsol MCX 5g, Parsol 1789 2g , Benzophen-3 1g, TiO₂ 4g, Germaben II 0.8g, Carbopol 940 0.3g , P.G. 5g, and deioned water to 100g.

Keywords: photodamage , sunscreen actives , suncreams , physicochemical properties , instability , SPF

謝 誌

哇!這真是個感動的時刻，總算熬到寫謝誌的這一刻了，今天早上給老師看了最後一次的論文，“OK”兩字才從老師的金口脫口而出，當下差點沒落淚。我從大學二年級就開始跟著妙玲老師做配方研究，歷經了將近五年的時間，這期間我跟妙玲老師兩人朝夕相處，老師指導我的時候，我們就像朋友一樣討論著實驗情形，老師關心我的時候就像媽媽對小孩的關心，有時候老師要回去時會不經意的說出“媽媽要回去囉!”這樣的話，有沒有給他很感動，這位人人羨煞的老師就是赫赫有名的化粧品系張妙玲老師!!千言萬語都沒辦法表示我對妙玲老師的感謝，學生裕紫只好來世再報，今生學生只能以不為非作歹，好好的做個中華民國公民，以示感謝!

當然，除了老師以外還要特別感謝我的經濟後援會老爸、老媽、冠守小老弟以及大爺葳婕，要是沒有你們我真的沒辦法活下去，可能已經餓死了!因為有你們我才能每天吃飽飽充滿活力的迎接每天的挑戰!我好愛好愛你們喔!不是愛錢喔!

接下來要感謝的是朋友團，這個好友團絕大部分都是維炤老師實驗室的學生，讓我把大名一一列出，火爆射手座珮淳、無俚頭惠君、衝衝衝盈如、超 Q 雨儒、好口愛綉嬛、好脾氣大姐姐慧敏、瘋狂四人組(屎不出又文、不吃肉瓊慧、簡媽伊婷、神豬雅筑)、新管家華萍、

眯眯眼建宏，新來的曉媚...謝謝你們在我念研究期間替我消除那令人
生畏的壓力，並不時的在我的生活中帶來快樂與感動，很高興認識你
們!!

最後一定不能忘的是口試委員，楊朝成老師及陳美成老師，謝謝
二位衷心給予學生建議，有了你們的建議讓學生的論文能夠更加完
整。另外要感謝的還有師丈，張朝明老師，謝謝您在學生最後模擬口
試期間不斷的給予指導，學生才能流暢順利的完成口試報告!

最後最後恭喜我自己畢業了!啦!啦~啦啦啦啦~

2007.8.23 於嘉南藥理科技大學

總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
總目錄.....	VII
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
符號說明.....	XIV
第一章 緒論	
1-1 臭氧層與輻射.....	1
1-2 紫外線與肌膚.....	1
1-3 防曬係數.....	3
1-4 防曬劑之分類.....	4
1-5 研究背景及動機.....	7
第二章 實驗	
2-1 藥品.....	9
2-2 市售樣品.....	11
2-3 儀器設備.....	11
2-3-1 雷射光散射法粒徑偵測儀.....	12

2-3-2 黏度計.....	13
2-3-3 導電度儀.....	14
2-3-4 防曬係數測定儀.....	15
2-3-5 熱風循環風箱.....	15
2-3-6 攪拌機.....	15
第三章 實驗方法及步驟	
3-1 實驗流程.....	16
3-2 產品調製過程.....	16
3-3 產品評估.....	19
3-3-1 物性評估.....	19
3-3-1(a)加速老化方法.....	19
3-3-1(b)乳化球粒徑大小分佈測定.....	20
3-3-1(c)黏度及流變性之測定.....	20
3-3-1(d)導電度測定.....	23
3-3-1(e)相分離速度測定.....	23
3-3-2 SPF 有效性評估.....	23
3-3-2(a) 標準品(SPF4)之 SPF 值測定.....	23
3-3-2(b) 樣品之 SPF 值測定.....	24
第四章 結果與討論	

4-1 界面活性劑對防曬產品之安定性及物性影響.....	25
4-2 界面活性劑 COVACREAM 含量對防曬產品之安定性及物性影響.....	32
4-2-1 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之目測安定性差異....	33
4-2-2 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之流變性差異.....	34
4-2-3 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之導電度差異.....	41
4-2-4 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之粒徑差異.....	43
4-2-5 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之有效性差異.....	49
4-3 攪拌速度對防曬產品之影響.....	53
4-4 乳化過程之添加順序對乳化製品安定性之影響.....	54
4-5 冷、熱乳化對防曬產品安定性與有效性之影響.....	56
4-6 防曬成份種類及濃度對防曬化粧品之安定性及有效性影響.....	58
4-6-1 個別單一防曬成份對 SPF 及 PA 之有效性及安定性的影響.....	59
4-6-2 兩種防曬成份對 SPF 及 PA 之有效性與安定性的影響.....	61
4-6-2(a) PMCX + P1789.....	61
4-6-2(b) PMCX + TiO ₂	62
4-6-2(c) P1789 + TiO ₂	63
4-6-2(d) B-3 + TiO ₂	63

4-6-3 三種成分對 SPF 及 PA 之有效性與安定性的影響.....	65
4-6-3-(a) PMCX + P1789 + B-3	65
4-6-3 (b) PMCX + P1789 + TiO ₂	66
4-6-3 (c) PMCX + B-3 + TiO ₂	67
4-6-4 四種防曬成份對 SPF 及 PA 之有效性與安定性的影響.....	69
4-7 市售防曬產品之安定性及物性評估.....	74
4-7-1 市售防曬產品之目測安定性評估.....	75
4-7-2 市售防曬產品之流變性評估.....	77
4-7-3 市售防曬產品之導電度評估.....	79
4-7-4 市售防曬產品之粒徑評估.....	80
4-7-5 市售防曬產品之有效性評估.....	83
第五章 結論	87
附錄	91
參考資料	96

表目錄

表 1-1PFA 值與 PA 符號所代表的意義.....	4
表 1-2 四種防曬成分之性質與應用.....	7
表 2-1 黏度換算.....	13
表 3-1 乳化之添加方法.....	19

表 4-1 界面活性劑特性.....	26
表 4-2 不含防曬成分之基礎乳液配方組成.....	27
表 4-3 四種不同界面活性劑之防曬配方組成.....	28
表 4-4 以 Mos 70 及 Alcohol 取代 Mineral oil 之配方組成成份.....	31
表 4-5 改變界面活性劑含量之防曬配方組成.....	33
表 4-6 防曬產品之粒徑 d(0.5)與粒徑分佈範圍 (Span).....	48
表 4-7 室溫下不同配方之 SPF 值對時間的變異性(mean±C.V., n=3)..	51
表 4-8 乳化粒子大小與視覺.....	54
表 4-9 配方以及產品物性評估結果.....	54
表 4-10 乳化之添加順序不同對防曬產品之物性性質影響.....	56
表 4-11 配方 21(含 10%PMCX)乳化之溫度變化對防曬產品之物性及有 效性之影響.....	57
表 4-12 單一防曬成分防曬產品之有效性與安定性.....	60
表 4-13 PMCX+P1789 混合添加之有效性與安定性.....	62
表 4-14 PMCX+TiO ₂ 混合添加產品之有效性與安定性.....	62
表 4-15 P1789+TiO ₂ 混合添加之有效性與安定性.....	63
表 4-16 B-3+TiO ₂ 混合添加之有效性與安定性.....	64
表 4-17 PMCX + P1789 + B-3 混合添加之有效性與安定性.....	66
表 4-18 PMCX + P1789 + TiO ₂ 混合添加之有效性與安定性.....	67

表 4-19 PMCX + B-3 + TiO ₂ 混合添加之有效性與安定性.....	68
表 4-20 PMCX + P1789 + B-3 + TiO ₂ 混合添加之有效性與安定性....	70
表 4-21 不同市售產品之標示.....	75
表 4-22 市售產品電導值及安定性.....	80
表 4-23 市售產品之粒徑經 45°C 加速老化後變化情形.....	81
表 4-24 市售產品之粒徑分佈經 45°C 加速老化後變化情形.....	82
表 5-1 自製防曬產品最佳物性性質與安定性之相關表.....	89
表 5-2 不同 SPF 值之最佳防曬配方.....	89
表 5-3 自製防曬產品及市售產品之物性與有效性評估.....	90

圖目錄

圖 1-1 紫外線穿透皮膚情形.....	2
圖 2-1 Mastersizer2000 雷射光散射法粒徑偵測儀.....	13
圖 2-2 BROOKFIELD 黏度計.....	14
圖 2-3 微電腦導電度儀.....	14
圖 2-4 防曬係數測定儀.....	15
圖 3-1O/W 熱乳化流程圖.....	18
圖 3-2W/O 熱乳化流程圖.....	18
圖 3-3 添加方式.....	19
圖 3-4 牛頓流體與非牛頓流體之流體曲線圖.....	21

圖 3-5 牛頓流體和非牛頓流體的黏度與切變速率之關係圖.....	22
圖 4-1 基礎乳液經 45°C 加速老化後之安定性.....	28
圖 4-2 防曬配方經 45°C 加速老化後之安定性.....	29
圖 4-3 防曬成分 B-3 添加在基礎乳液中結晶情形：Ⓐ圖為 CD pol 含 2%B-3Ⓑ圖為 P135 含 2%B-3，Ⓒ圖為 Tween/Span 含 2%B-3 ，Ⓓ圖為 Covacream 其 B-3 濃度為 6%.....	31
圖 4-4 Covacream 系統中，MOS70 及 Alcohol 作為 B-3 防曬劑之安 定性及 SPF 有效性影響.....	32
圖 4-5 界面活性劑含量與防曬乳霜之黏度關係(rpm = 12).....	37
圖 4-6 含不同濃度之界面活性劑 Covacream 的防曬化粧品於室溫條 件下所測得之流變性質.....	38
圖 4-7 含不同濃度之界面活性劑 Covacream 的防曬化粧品經 45°C 加速老化後 28 天所測得之流變性質(rpm = 12).....	39
圖 4-8 添加 10%PMCX 於不同比例的界面活性劑 Covacream 經 45°C 加速老化所測得之黏度經時變化(Shear rate = 12rpm).....	40
圖 4-9 添加 3% P1789 於不同比例的界面活性劑 Covacream 經 45°C 加速老化所測得之黏度經時變化(Shear rate = 12rpm).....	40
圖 4-10 添加 2% B-3 於不同比例的界面活性劑 Covacream 經 45°C 加 速老化所測得之黏度經時變化(Shear rate = 12rpm).....	42

圖 4-11 不同濃度之 Covacream 對 10%PMCX 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異.....	42
圖 4-12 不同濃度之 Covacream 對 3%P1789 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異.....	42
圖 4-13 不同濃度之 Covacream 對 2%B-3 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異.....	43
圖 4-14 標準品 1 μ m 之雷射粒徑圖.....	45
圖 4-15 標準品 50 μ m 之雷射粒徑圖.....	45
圖 4-16 自製含 PMCX 防曬化粧品之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 d(0.5)為 2.234 μ m，Span 值為 1.436，加速老化老化後粒徑 d(0.5)為 2.301 μ m，Span 值為 2.746.....	46
圖 4-17 自製含 P1789 防曬化粧品之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 d(0.5)為 2.209 μ m，Span 值為 0.960，加速老化老化後粒徑 d(0.5)為 2.262 μ m，Span 值為 1.111.....	46
圖 4-18 自製含 B-3 防曬化粧品之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 d(0.5)為 1.483 μ m，Span 值為 2.093，加速老化老化後粒徑 d(0.5)為 1.732 μ m，Span 值為 2.391.....	47
圖 4-19 不同濃度之 Covacream 防曬配方經加速老化(45°C)之粒徑經時變化.....	48

圖 4-20 不同濃度之 Covacream 防曬配方經加速老化(45°C)之粒徑分佈 經時變化.....	49
圖 4-21 防曬劑於不同比例的界面活性劑於是是溫下儲存時所測得 SPF 值.....	51
圖 4-22 含 PMCX 防曬產品(配方 20、21、22)於 45°C 加速老化期間 SPF 值對時間的變化.....	52
圖 4-23 含 P1789 防曬產品(配方 23、24、25)於 45°C 加速老化期間 SPF 值對時間的變化.....	52
圖 4-24 含 B-3 防曬產品(配方 26、27、28)於 45°C 加速老化期間 SPF 值對時間的變化.....	53
圖 4-25 乳化方式對 SPF 值的影響.....	58
圖 4-26 單一防曬劑添加於產品中所測得的 SPF 值.....	60
圖 4-27 固定化學性防晒成份之含量而改變 TiO ₂ 濃度之 SPF-濃度關 係圖(a)為 10%PMCX+TiO ₂ (b)為 3%P1789+TiO ₂ (c)2%B-3 +TiO ₂	64
圖 4-28 固定 TiO ₂ 含量而改變每一化學性防晒成分濃度之 SPF-濃度 關係圖(a)為 PMCX+4%TiO ₂ (b)為 P1789+4%TiO ₂ (c)為 B-3 +4%TiO ₂	65
圖 4-29 (a)為 PMCX+ P1789 +TiO ₂ (b)為 PMCX+B-3+TiO ₂ SPF-濃度 之關係圖.....	68

圖 4-30 (a)單一 PMCX (b)單一 P1789 (c)單一 B-3 (d)PMCX+ P1789 (e)PMCX+ P1789+B-3 之 SPF-濃度之關係圖.....	69
圖 4-31 (a) 單一 TiO ₂ (b) PMCX+4%TiO ₂ (c) P1789+4%TiO ₂ (d)B-3+ 4%TiO ₂ (e)PMCX+ P1789 +4%TiO ₂ (f)PMCX+B-3 +4%TiO ₂ (g)PMCX+ P1789+B-3+4%TiO ₂ 之 SPF-濃度之關係圖....	71
圖 4-32 市售商品於室溫下儲存之情形.....	76
圖 4-33 為市售產品經 45°C 加速老化 30 天相分離情形.....	76
圖 4-34 A-G 產品 T _{3%} 曲線圖.....	77
圖 4-35 A-G 產品室溫下流體變化.....	78
圖 4-36 A-G 產品黏度經時變化.....	79
圖 4-37 市售 A-G 產品粒徑變化.....	82
圖 4-38 市售 A-G 產品 Span 值變化.....	83
圖 4-39 A-G 產品於室溫貯存時 SPF 的經時變化.....	85
圖 4-40 A-G 產品經 45°C 加速老化後之 SPF 值經時變化.....	85
圖 4-41 此為 E 產品相分離後各層的 SPF 值.....	86

符號說明

SPF : Sun Protection Factor

PFA : Protection Factor of UVA

PA* : UVA 防護能力高低的表示法

MED : Minimal Erythema Dose

MPPD : Minimal Persistent Pigment Darkening Dose

P1789 : 4-Tert-butyl-methoxy dibenzoyl methane

PMCX : Octyl methoxy cinnamate

B-3 : Benzophenone-3

η : Viscosity

cps : Viscosity in centipoises(黏度單位)

d(0.5) : 50% diameter 【 μm 】 (50%的液滴其粒徑大小均在 d(0.5)以下，
 μm 為單位)

Span : 粒徑分佈寬度

$T_{3\%}$: 相分離時，水容積百分率達 3%時所需的時間

O/W : Oil in water

W/O : Water in oil

$\mu\text{S/cm}$: Conductivity(電導度單位)

η_t/η_0 : 黏度經時變化

$\text{SPF}_t/\text{SPF}_0$: SPF 經時變化

d_t/d_0 : 粒徑經時變化

S_t/S_0 : 粒徑分佈寬度經時變化

第一章 緒論

1-1 臭氧層與輻射

近年來由於科技的進步，許多工廠如雨後春筍般紛紛設廠，提升了人類生活上的便利，卻也影響了環境與生態。工業化產品氟氯碳化物造成臭氧層(Ozone layer)破洞就是一個無法補救的傷害！

太陽光中的紫外光輻射線 UVR(Ultraviolet radiation)是個看不到的殺手！由於臭氧層破洞相對的紫外線也會增加，肌膚長時間曝曬在陽光下皮膚易產生病變，大部分由於紫外線 UV 所引起的肌膚傷害包含有紅斑(Erythema)、黑斑(Shade)、雀斑(Freckle)、增生(hyperplasia)、免疫系統(Immunological system)封閉、光敏感性(Photosensitivity)、光老化(Photoageing)以及皮膚癌(Skin cancer)等。經由上述情形，可知紫外線對肌膚的傷害有多麼嚴重！因此使用防曬產品防曬儼然成了出門前不可缺少的防護必需品。

1-2 紫外線與肌膚

UV 一般劃分如下三個區域：即 UVC、UVB 及 UVA，他們分別對皮膚的穿透情形如圖 1-1 所示；其中 UV-C 之波長範圍在(190-280nm)，能量最強，其在到達地球前就被大氣層隔離，因此當大氣層(Atmosphere)中的臭氧層防護效力降低後，紫外線達到地球的

量明顯增加。UV-B 之波長範圍在(280-320nm)，經其照射後傷及皮膚的表皮層(Epidermis)，會產生紅斑，持續曝曬則會變成曬傷(Sun burn)，進而促使黑色素(Melanin)形成。該累積效果與肌膚老化有著密不可分的關係，除了促使皺紋產生以外，會使得黑色素沉澱，並且伴隨著會有乾燥(Drying)、粗糙(Roughness)現象。而 UV-A 波長之波長範圍在(320-400nm)能量最小，經時曝曬後卻能達到皮膚的真皮層(Dermis)，會造成真皮中的膠原蛋白(Collagen)與彈力蛋白(Elastin)結構改變，即是所謂的光老化，甚至引起自由基反應(Free radical reaction)，造成皮膚癌。因此，目前的防曬產品除了強調 SPF 防護功效外也特別強調 PA*的防護[1]。亦即同時具備 UVA 及 UVB 防護性能，才能達到寬光譜防護的化粧品產品[2]。

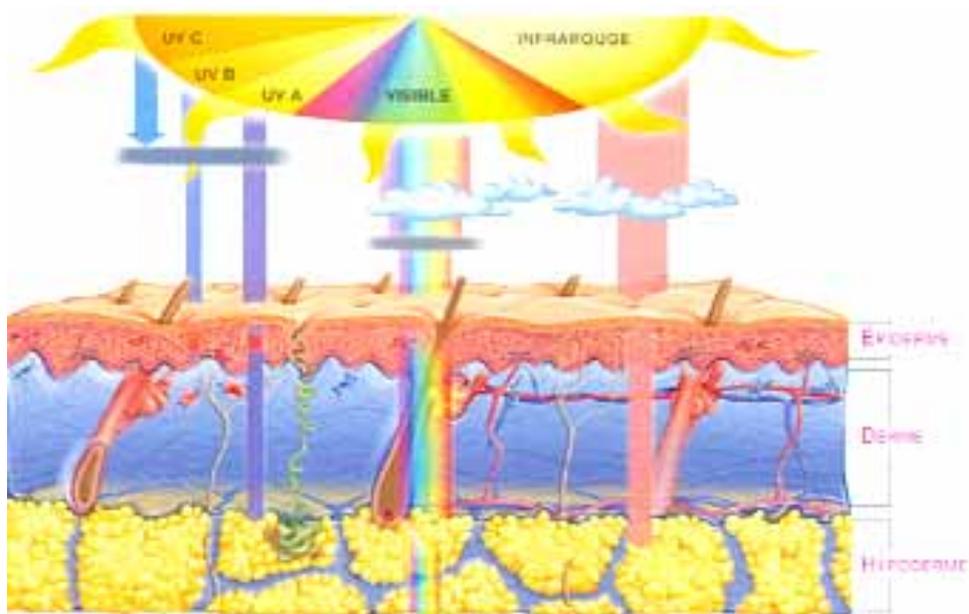


圖 1-1 紫外線穿透皮膚情形，來源 <http://www.skin-science.com>

1-3 防曬係數

SPF 是由 Sun Protection Factor 縮寫而來，一般中文的翻譯是『防曬係數』。它是以皮膚最低致紅劑量(Minimal Erythema Dose，縮寫為 MED)定義之。這是指皮膚在接受紫外線 UV-B 照射後，會開始生成紅斑時的劑量，而 SPF 之大小則以下式表示:

$$\text{SPF} = \frac{\text{使用防曬產品時紫外線引起皮膚 MED 之最小光劑量}}{\text{未使用防曬產品時紫外線引起皮膚 MED 之最小光劑量}}$$

若 $\text{SPF} = 4$ ，表示有塗抹防曬產品的皮膚引致紅斑所需的光劑量是未塗抹曬產品的四倍。換言之，在相同之紫外光照射下，比之於未塗抹之皮膚，有塗抹之皮膚可耐受四倍長的時間才會引致紅斑的產生。

而 PFA 是 Protection Factor of UVA 縮寫，主要是針對 UV-A 的防護，根據 JCIA(Japan Cosmetic Industry Association)的測定方法，其定義為：

$$\text{PFA} = \frac{\text{使用防曬產品時紫外線引起皮膚黑斑之最小光劑量MPPD}}{\text{未使用防曬產品時紫外線引起皮膚黑斑之最小光劑量MPPD}}$$

所謂 Minimal Persistent Pigment Darking Dose(MPPD)，即皮膚最低致黑光劑量，然而由於 UVA 光與皮膚之致黑作用須時甚長且有導致皮膚癌的可能[3]，因此一般常根據 in vitro 的光譜測定結果並以 PA* (歐美系統表示法)或 PA⁺ (日本系統表示法)表示防護 UVA 之有效性。

而產品 PFA 與符號 PA*、PA**、PA***所表示之相關意義及對 UVA 之防護能加歸納如下表 1-1 [4]。

表 1-1 PFA 值與 PA 符號所代表的意義

PFA	PA	代表意義
2- 4	PA *	對於 UVA 有防護力
4- 8	PA **	對於 UVA 有相當的防護力
>8	PA ***	對於 UVA 有最大的防護力

不論 SPF 或 PFA 均有 in vivo 及 in vitro 測試方法，本實驗利用 Labsphere UV TRANSMITTANCE ANALYZER 儀器並以 in vitro 方式進行 UV 防護能力測定。

1-4 防曬劑之分類

大致上防曬劑分為兩大類，即物理性防曬劑及化學性防曬劑。理想的防曬劑其化學性質應為惰性、安全的、可反射或吸收大部分紫外線。物理性防曬劑及化學性防曬劑分別具備如下的防曬特性：

首先敘述物理性防曬劑：亦稱作無機性原料，其作用機制是將 UVR 反射或折射。目前常用來添加至防曬產品的有二氧化鈦(TiO₂)及氧化鋅(ZnO)，這兩種原料皆符合上述理想防曬劑性質，因此常被用作物理性防曬劑添加或者是與化學性防曬劑混合使用，可以達到協同作用，製造出高防曬係數及寬廣光譜的產品，同時防護 UV-B 及

UV-A 的傷害[5-8]。

物理性防曬劑特性主要與粒徑有很大的關係性，因為有效性及透明度皆會受到粒徑大小的影響[9]。本研究在物理性防曬原料選用 TiO₂ 作為添加，使配方達到「寬廣光譜」並探討物理性防曬劑與化學性防曬劑之間的交互作用是否影響配方之有效性與安定性？目前公告的最高添加量為 25%。

其次是化學性防曬劑：亦稱為有機性原料，一般多是帶有共軛雙鍵的芳香化合物，能高度的吸收紫外光高能量而被激發到激態 (Excited state)，再以熱能的損失形式或光釋放亦或是光反應的方式回到基態 (Ground state)[10]。

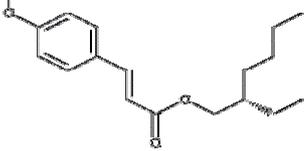
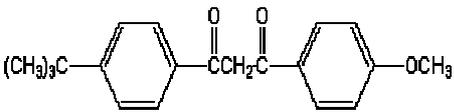
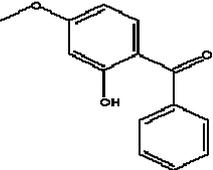
為了能夠達到寬光譜、低刺激及高 SPF 值與 PA 值的防護效果。目前市售化粧品產品在配方設計多以多重成份組合作為考慮。但由於不同防曬成份會受到乳霜(液)配方中基劑的影響而呈現不同的防曬效果，本實驗擬比較單一成分添加與兩種以上成份混合添加並在不同基劑下進行 SPF 以及 PA 有效性鑑定，期望能找出成分種類用量與 SPF 有效性之相關性，以利產品設計之參考。

目前市售防曬劑產品針對 UV-B 的化學性防曬劑常添加的有 Padimate O、Octinoxate、Octisalate、Octocrylene 等。而 UV-A 的化學性防曬劑有 Oxybenzone、Meradimate 等。本研究選用之防曬成

分如表 1-2 所示。

UV-A 化學性防曬劑 P1789 (4-Tert-butyl-methoxy dibenzoyl Methane)最高允許添加量為 3%，UV-B 化學性防曬劑 PMCX (Octyl methoxy cinnamate)最高允許添加量為 10%、B-3 (Benzophenone-3)最高允許添加量為 6%，其中 B-3 屬於 Combination Chemical，即同時具備防護 UVA 及 UVB 的能力，更能提高 SPF 值。因此成為配方設計者常選用的防曬成分，但使用時有結晶性的問題產生，而本實驗亦選用來探討結晶性對有效性及安定性的影響。物理性防曬原料則選用 TiO₂ 作為添加，最高允許添加量為 25%。其他常用防曬劑規定用量附於附錄一。

表 1-2 四種防曬成分之性質與應用

性質與應用 防曬成分	結構式	UVA	UVB	限量	溶解性		
					水	乙醇	化粧品 常用油
Octyl Methoxy cinnamate (PMCX)		-	V	10%	不溶	溶	溶
Butyl methoxy dibenzoyl methane(P1789)		V		3%	不溶	溶	溶
Benzophenone-3 (B-3)		V	V	6%	不溶	溶	溶
Titanium Dioxide (TiO ₂)		V	V	25%	不溶	不溶	不溶

1-5 研究背景及動機

過去 10 年來，由於地球環境生態的改變以及國民所得的提高與自身保養觀念及市場需求，使得防曬化粧品幾乎成爲普遍的民生必需品[11-12]。近年來醫、藥學界對於防曬化粧品的有效性與安定性之研究，證實防曬化粧品對於肌膚的光老化、色素沉澱、皺紋等等都有很好的改善，而且能有效的維持或增加皮膚的水合力、光澤度與彈性，但是也有許多的作者發表有關防曬劑本身不安定[13-14]以及不同防曬劑種類與添加量於化粧品中不當應用時，會引起產品不穩定並降低

有效性或是產生肌膚不適、刺激等現象發生[15-16]，再加上一直以來化粧品之期刊所發表提供的防曬化粧品實驗參考配方，其商業應用性仍多待證實；而許多可應用性配方則多以專利性質發表，因此涉及專利問題與商業機密，也不易獲得，鑑於市售防曬化粧品之品質良莠不齊，其標示的物性與實際情形又有很大的差異，嚴重影響消費者權益，對於以商業化的品牌信譽影響更為甚大。

因此希望透過本次研究開發安定性及高效性兼具的防曬化粧品配方，以提供未來化粧品調製相關學術研究並做為量產參考依據。

第二章 實驗

2-1 藥品

本實驗所使用之藥品、基劑原料分別為界面活性劑、增稠劑、皮膚柔軟劑、防腐劑、酸鹼調整劑、防曬劑，其所購得之來源分別如下：

(1)界面活性劑：

1.Covacream 是由下列成分混合而得(Polyglyceryl-4-caprate + Sucrose stearate + Sucrose distearate + PEG-8+Ammonium polyacrylate + Aluminum fluoro magnesium potassium silicate + Tocopheryl acetate + Macadamia temifolia + C30-45 olefin)，購自甲登企業有限公司。

2.Arlacel P135 是由下列成分混合而得(PEG-30Dipoly hydroxystearate)，購自甲登企業有限公司。

3.Cetyl dimethicone copolyol 是由下列成分混合而得(copolymer of Cetyl Dimethicone)，購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD。

4.Tween 購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD。

5.Span 購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD。

(2)增稠劑：

1.Carbopol 940 購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD。

2.Mg.stearate 購自科友實業股份有限公司。

(3)皮膚柔軟劑：

- 1.Squalane 購自科友實業股份有限公司。
- 2.Mineral oil 購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD.。
- 3.Caprylic Capric Triglyceride (C.C.T.) 購自 LPIO. AMERICAN。
- 4.Finsolv TN(C₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate) 購自 LPIO. AMERICAN。
- 5.Stearic acid 購自頂韻實業有限公司。
- 6.Cetyl alcohol 購自頂韻實業有限公司。
- 7.Arlamol E 購自頂韻實業有限公司。
- 8.Macadamia Nut Oil 購自 ESSENCE PLUS CO., LTD.。
- 9.Dimethicone 購自富鉑實業。
- 10.MOS 70 購自科友實業股份有限公司。
- 11.Alcohol 購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD.。
- 12.Propylene Glycol (P.G)購自 R.O.C. FIRST CHEMICAL CO., LTD.。

(4)防腐劑：Germaben II (CAS NO.557-55-56 Propylene Glycol + CAS NO.78491-02-8 Diazolidinyl Urea + CAS NO.99-76-3 Methylparaben + CAS NO.94-13-3 Propylparaben) 購自 SUTTON-LABORATORIES.。

(5)酸鹼調節劑：Triethanolamine(TEA)購自頂韻實業有限公司。

(6)防曬劑：

1.P1789(4-Tert-butyl-methoxy dibenzoyl methane) 購自頂韻實業有限公司。

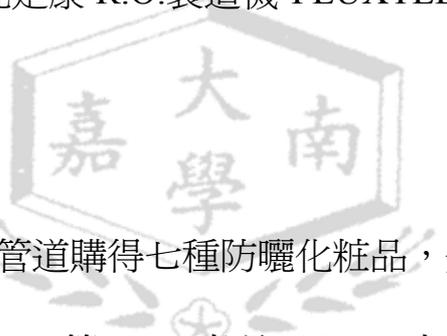
2.B-3(Benzophenone-3) 購自頂韻實業有限公司。

3.PMCX(Octyl methoxy cinnamate) 購自頂韻實業有限公司。

4.TiO₂/DM Titanium dioxide/Dimethicone，粒徑 d(0.5)為 0.25μm，並以二甲基矽油包覆，購自維亨實業股份有限公司。

(7)去離子水：得自凡是康 R.O.製造機-FLUXTEEI。

2-2 市售樣品



從國內不同銷售管道購得七種防曬化粧品，分別編號為產品 A、B、C、D、E、F、G 等。A 產品(SPF15)之主要成分:ethylhexyl methoxycinnamate 7.5%、octyl salicylate 5.0%、tittanium dioxide 2.5%、benzophenone-3 2.0%。B 產品 (SPF28) 之主要成分:2-thylhexyl-4-methoxycinnamate 3.0%、zinc oxide 11.06%。C 產品 (SPF30)之主要成分: zinc oxide 19.2%、tittanium dioxide 3.8%。D 產品(SPF30)之主要成分: ethylhexyl methoxycinnamate 7.3875%、homosalate 7%、ethylhexyl salicylate 5%、oxybenzone 3%、butylmethoxy dibenzoyl methane 2.7%、phenyl benzimidazole sulfonic acid 2%。E 產

品(SPF50)之主要成分:octyl methoxycinnamate 8.50%、butylmethox
dibenzoyl methane 2.70%。F 產品(SPF50)之主要成分: zinc oxide
17.46%、ethylhexyl methoxycinnamate 9.5%。G 產品(SPF30)之主要
成分: octyl methoxycinnamate 8.50%。每一市售產品 A~G 之詳細成分
組成請見於附錄二表一~表七。

2-3 儀器設備

2-3-1 雷射光散射法粒徑偵測儀

測定產品乳化粒徑使用 Mastersizer2000，為 Malvern 公司延續
Mastersizer 系列之 2000 年產品，其原理為利用氦氖紅光雷射配合藍
光雷射穿透一組反傅立葉鏡頭，再透過樣品粒子，經過多角度偵測器
測出粒徑分布範圍。其最大的特點是利用此法將測量範圍向下延伸至
0.02 μm ，並可達 2000 μm 。

測量範圍：0.02 μm ~2000 μm ；測量系統：紅光雷射(前方、側面、
及背面散射)，藍光雷射(多角度前方及背部散射)，光源：紅光→氦光，
雷射：藍光→固態雷射。測定時樣品溶液則須隨產品劑型做變換，當
樣品為 O/W 劑型時，樣品溶液為去離子水，當樣品為 W/O 劑型時，
樣品溶液需更換為有機溶劑。



圖 2-1 Mastersizer2000 雷射光散射法粒徑偵測儀

2-3-2 黏度計

測定產品黏度所選用的黏度計型號：BROOKFIELD SPEED VISCOMETER 並以 LV Spindle Number 4 進行測定。黏度依下列公式換算：表 2-1 黏度換算 $\text{Viscosity (cps)} = \text{Dial Reading} \times \text{Factor}$ ，Dial Reading 為儀器測定之讀數。例如：當 $\text{Speed} = 6$ ，Dial Reading 為 0.1，經換算得黏度為 $0.1 \times 1M = 100(\text{cps})$ ，若 Dial Reading 為 100，換算得黏度 $100 \times 1M = 100000(\text{cps})$ 。

表 2-1 黏度換算

Speed	0.3	0.6	1.5	3	6	12	30	60
Factor	20M	10M	4M	2M	1M	500	200	100
備註：M=1000								



圖 2-2 BROOKFIELD 黏度計

2-3-3 導電度儀

測定產品導電度所選用的導電度計型號：WTW.Inolab Cond720 桌上型微電腦導電度儀 MADE IN GERMANY。



圖 2-3 微電腦導電度儀

2-3-4 防曬係數測定儀

防曬測試系統 Labsphere UV TRANSMITTANCE ANALYZER ,
NORTH Sutton. NH 03260 MADE IN U.S.A.



圖 2-4 防曬係數測定儀

2-3-5 熱風循環風箱

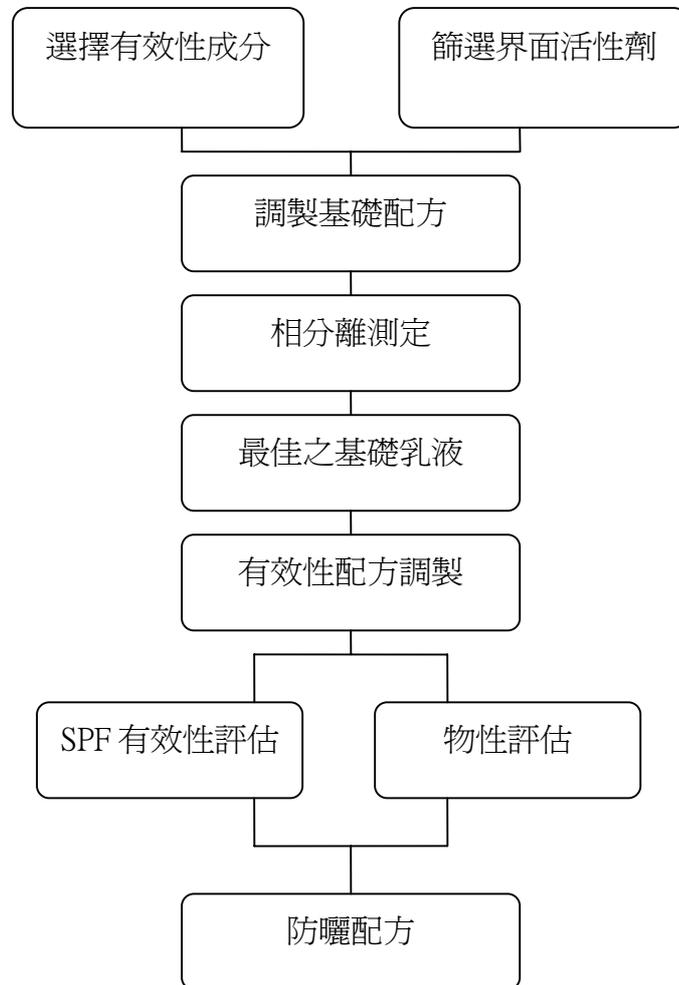
測定產品加速老化所選用的熱風循環風箱型號：DENE YNG
INSTRUMENTS DO45 CO., LTD.。恆溫設定 45℃，溼度控制在 75%。

2-3-6 攪拌機

攪拌機型號：IKA LABORTECHNIK、Rw 20.n S1、
115V~50/60Hz、85.5W、60~2000 1/min(50Hz)、72~2400 1/min(60Hz)、
MADE IN MALAYSIA。

第三章 實驗方法及步驟

3-1 實驗流程



3-2 產品調製過程

利用各種界面活性劑進行產品之調製，並分別以流程圖一之方法進行熱乳化及流程圖二之方法進行冷乳化。本實驗之乳化添加方法共有 a~g 七種，其方式如表 3-1 及圖 3-3 所示。而圖 3-1 是以 d 法說明界面活性劑—油相—水相乳化的先後添加順序，先將 A 相(油相加界

面活性劑加防曬成份)原料及 B 相(水相)原料分別加熱至 75°C 後，將 A 相逐漸加入 B 相中並使用葉片攪拌機進行乳化，於乳化完成時，當溫度回溫至 45~50°C 時再加入三乙醇胺(TEA)使劑型產生，並持續以葉片攪拌機回溫至室溫，即可得到防曬乳液(霜)產品。而圖 3-2 冷乳

化先將 A 相逐漸加入 B 相中並使用攪拌機進行乳化，於乳化完成時再加入 TEA 使劑型產生，並繼續攪拌 20 分鐘，即可得到防曬乳液(霜)產品。

另外其它乳化順序不同的方法如圖 3-3 (a、b、c、e、f、g)其各相溫度控制皆是如同 d 法。而 c 法是上述 d 法的相反順序，是將水相倒入油相加界面活性劑的混合相中。a 法是將油相加水相混合，逐漸放入界面活性劑中。而 b 法是 a 法的相反順序，即是將界面活性劑逐漸放入油相加水相的混合相中。而 e 法是將水相加界面活性劑混合，逐漸放入油相中。而 f 法是 e 法的相反順序，是將油相逐漸放入水相加界面活性劑混合相中。g 法是將油相加水相加界面活性劑同時混合攪拌乳化。

一、 O/W 熱乳化製作過程：

熱乳化流程，將 A 相加熱至 75°C，加入 75°C 的 B 相中，使用葉片攪拌機乳化，乳化時間 5 分鐘，待添加完畢後持續以葉片攪拌機回溫至室溫。

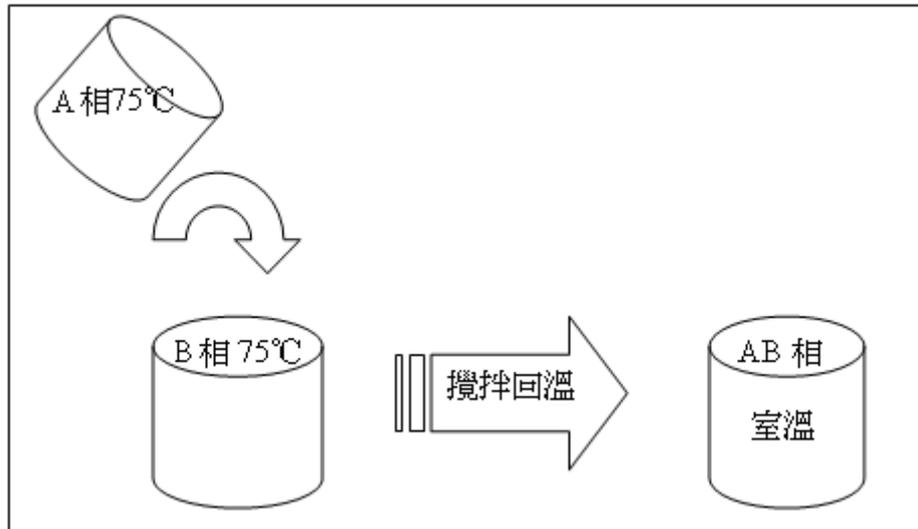


圖 3-1 熱乳化流程圖

二、W/O 熱乳化製作過程

將 B 相加熱至 75°C，加入 75°C 的 A 相中，使用葉片攪拌機乳化，乳化時間 5 分鐘，待添加完畢後持續以葉片攪拌機回溫至室溫。

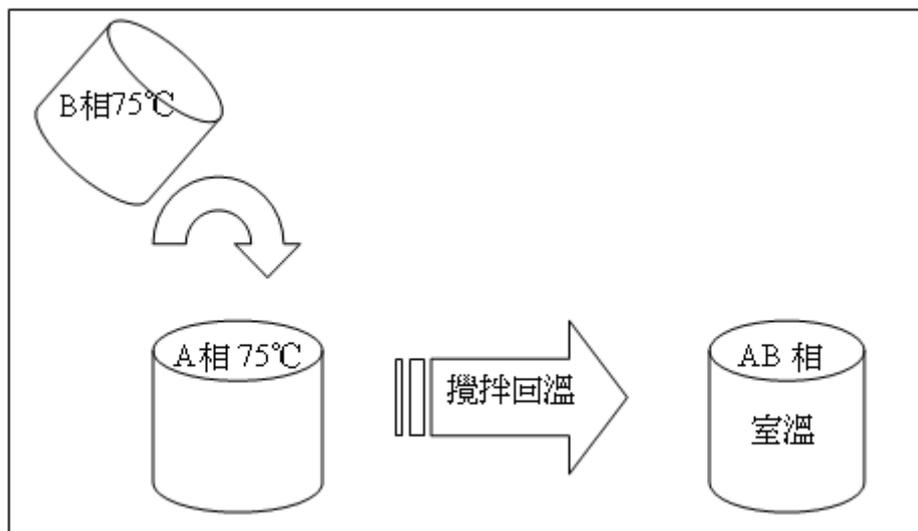


圖 3-2 乳化流程圖

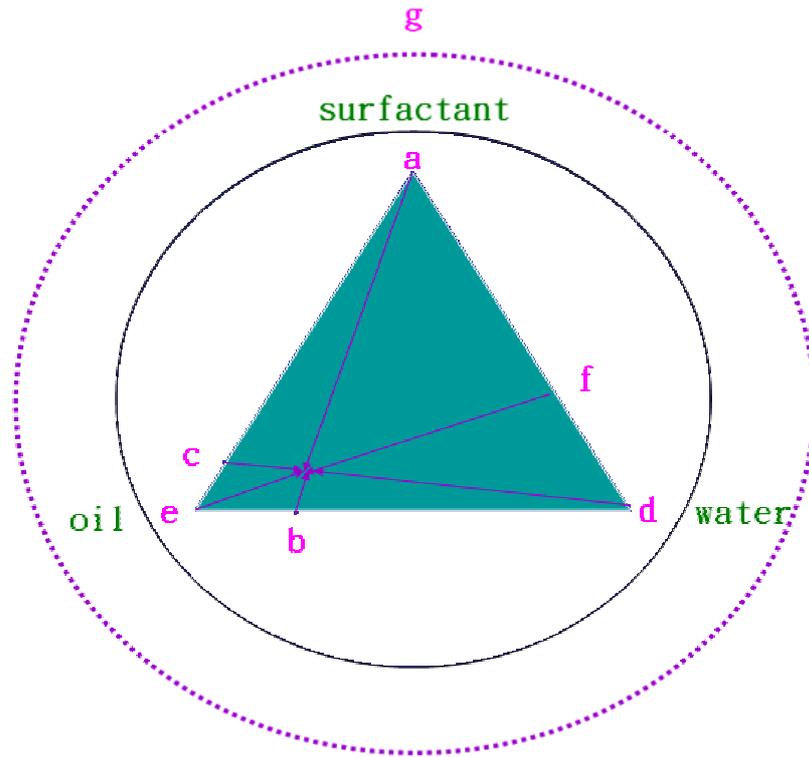


圖 3-3 添加方式

表 3-1 乳化添加方法

方法	說明
a	Oil phase + water phase \longrightarrow surfactant
b	surfactant \longrightarrow oil phase + water phase
c	water phase \longrightarrow oil phase + surfactant
d	oil phase + surfactant \longrightarrow water phase
e	surfactant + water \longrightarrow oil phase
f	oil phase \longrightarrow surfactant + water phase
g	oil phase + water phase + surfactant \longrightarrow 同時乳化

3-3 產品評估

3-3-1 物性評估

市售防曬產品與自製防曬化粧品樣品之物性評估的方法是分別貯存於室溫條件與 45°C 加速老化條件，而每間隔一段時間取出樣品進行乳化粒徑、導電度、流變性及黏度之各種物性之測定。

3-3-1(a)加速老化方法

化粧品品質的安定是相當重要的。而為了保證所設計出的產品之品質，產品須經過嚴格保存測試，此種測試又稱為加速老化測試。一般加速老化之測試是將溫度或振動之能量變化加諸於化粧品下以觀測其是否產生任何物理或化學變化[17]。本實驗選擇 45°C 之溫度為加速老化之方法進行各項物性之評估。

3-3-1(b)乳化球粒徑大小分佈測定

將市售不同防曬產品與自行調製不同濃度的防曬產品，分別以雷射光散射法粒徑測定儀量測溶液中乳化球之粒徑大小及分佈。實驗均於恆溫 26°C 下進行，所偵測到的散射強度分佈變化的曲線是以儀器自動分析的模式進行最適化分析。所使用 He-Ne 雷射光源功率為 10mW，光散射角度為 90°C，每組的測量時間固定為 200 秒。每一次測試樣品前均以 1 μ m 的標準品校準儀器。並將樣品置放於 45°C 進行加速老化且分別於第 0 天、7 天、14 天、28 天取出樣品進行測定。

3-3-1(c)黏度及流變性之測定

將產品放入恆溫恆濕(45°C)的加速老化測試，分別測試於第 0

天、7 天、14 天、28 天。並以 BROOKFIELD SPEED VISCOMETER 分別於 25°C 測試剪切速度遞增 (rpm=1.5、3、12、30) 時的各個黏度值，再畫出黏度與剪切速度之關係圖，以了解製品的流體型態。流體型態可分為兩大類即牛頓黏體(Newtonian fluid)與非牛頓黏體(Non-Newtonian fluid)，而非牛頓流體又可分為膨脹性流體(Dilatant fluid)、擬塑性流體(Pseudoplastic fluid)、塑性流體(Plastic fluid)，一般乳液所呈現的流體型態為非牛頓流體中的擬塑性流(Pseudoplastic fluid)，屬於切變減稀(Shear-thinning fluid)[18]。當圖 3-4 之 y 軸以黏度(η)取代切應力(f)時，曲線圖型則如圖 3-5 所示，本論文之流變曲線圖的表示

法

均依照圖 3-5 繪製。

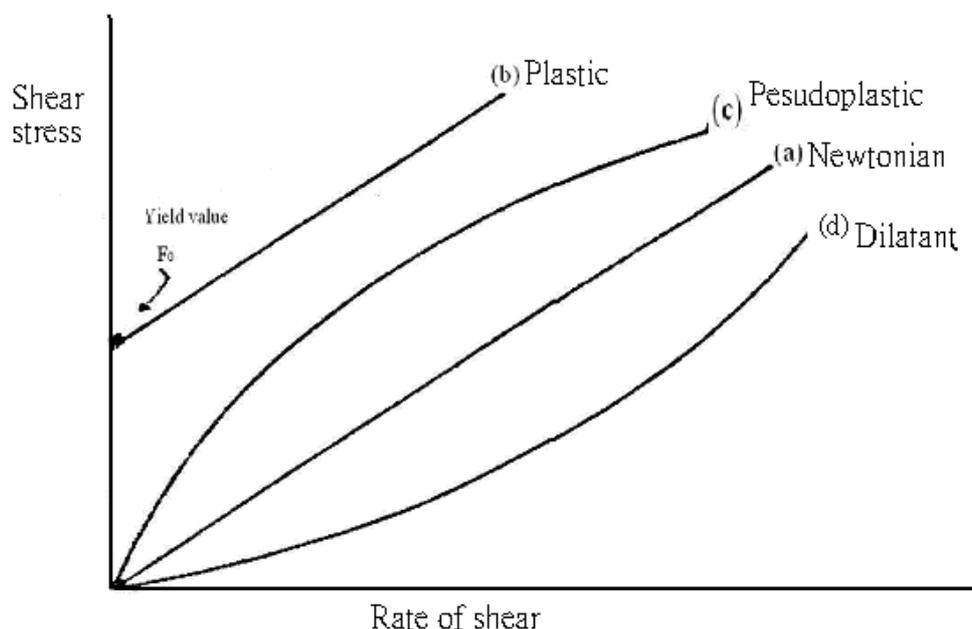


圖 3-4 牛頓流體與非牛頓流體之流體曲線圖

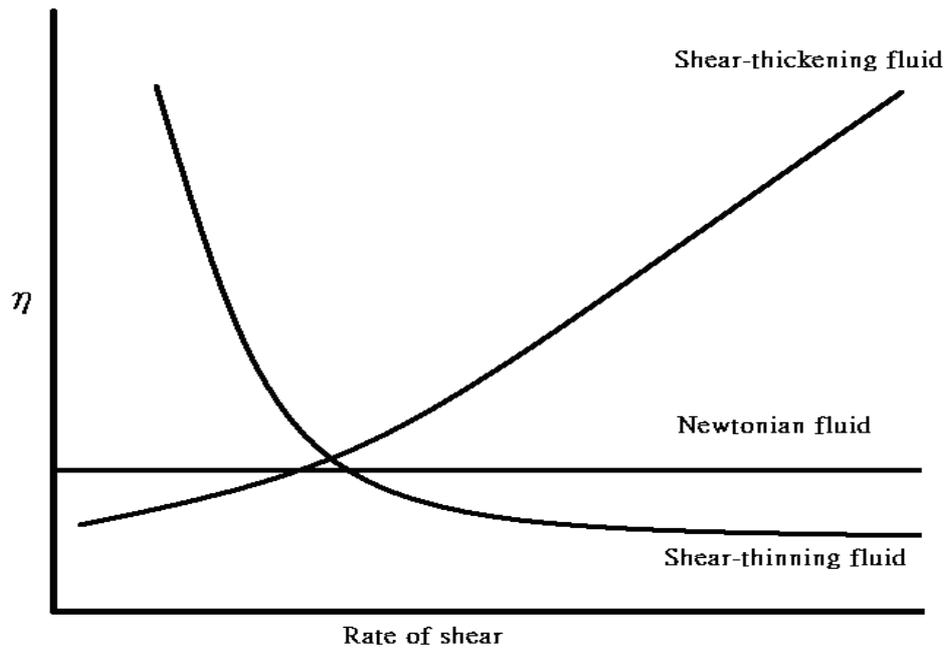


圖 3-5 牛頓流體和非牛頓流體的黏度與切變速率之關係圖

由牛頓黏度定律 $F = \eta \cdot g$ ， F 為切應力、 η 為比例常數亦稱黏度(Viscosity)、 g 為切變速率。當產品的稠度嚴重的明顯下降時，表示產品已失去原有物理性質，推測該產品正處於不安定的情況中，即是相分離的初期現象。另外以 rpm = 12 時觀察經時產品的黏度值，了解黏度隨著時間之變化，所得時間與黏度變化繪製成化粧品加速老化之黏度安定性。經時黏度變化比率之計算式如下：經時黏度變化比率= η_t / η_0 ，式中 η_t 為原始樣品於加速老化時，所測得之隨時間改變之黏度值， η_0 為樣品加速老化前的初始黏度。

3-3-1(d)導電度測定

市售防曬產品與自行調製的防曬產品，直接置於導電度計的電極中，測量其導電度隨著時間變化時其導電度是否有改變，所有樣品均於加速老化的第 0 天、7 天、14 天、28 天進行測定。

3-3-1(e)相分離速度測定

目測相分離測定的乳液總量(V_t)為 5ml，分離之水相層總量(V_s)，水容積量百分率之估算方法為 $\% \text{ water resolved} = V_s/V_t \times 100\%$ ，亦即是當水容積百分率達到 3%時所需之時間為 $T_{3\%}$ ；當 $T_{3\%}$ 越大表示乳化產品之相分離速度越小，乳化產品愈穩定。

3-3-2 SPF 有效性評估

3-3-2(a) 標準品(SPF4)之 SPF 值測定

首先以空白石英玻片做穿透度測定，然後戴上伸縮指套(避免手上油脂影響 SPF 數值)取 SPF4 的標準品 0.25g~0.34g，均勻塗抹於貼有 3M 膠帶的石英玻片上用眉刷先由右至左以畫小圓方式塗抹，再以縱向、橫向之刷法將重量刷至 0.020g~0.022g 的固定範圍，等待 20 分鐘後進行 SPF 測定，至該標準品於儀器所測定之 SPF 值與標準品一致。

3-3-2(b) 樣品之 SPF 值測定

依標準品之操作方式，分別於第 1、14、28 天，將樣品(配方 20~28，配方 36) 重覆塗抹三次，進行測定。而由於樣品數量較多，故其他配方之樣品則塗抹一次，進行測定。

第四章 結果與討論

4-1 界面活性劑對防曬產品之安定性及物性影響

由於界面活性劑選擇不當時會導致產品不安定，因此選擇適當的界面活性劑將能提高乳化產品的安定性[19]。當界面活性劑不能完全乳化或是完全懸浮分散有效成分，或該有效成分溶解度不好時，容易使乳化產品崩解，因此需選擇乳化能力強的界面活性劑以改善溶解度或分散性來增強乳化效果。本實驗選擇四種界面活性劑進行防曬化粧品調製，這四種界面活性劑包括 P135、CD pol、Covacream、Tween/Span，來探討界面活性劑對防曬產品之安定性與有效性之影響。

界面活性劑之性質比較如表 4-1 所示，P135 分子特性屬於碳-碳鏈，為 W/O 劑型的界面活性劑適用於熱乳化。CD pol 的分子特性是屬於矽-氧鏈，W/O 劑型的界面活性劑，為冷乳化常用的一種界面活性劑，對於含有矽-氧鏈的油脂有很好的乳化能力。Tween/Span 分子特性屬於碳-碳鏈，此系列界面活性劑可依其物性的不同而選擇進行冷製或熱製乳化。Covacream 分子特性屬於碳-碳鏈，為 O/W 劑型的界面活性劑可以冷乳化或熱乳化方式進行調製。

表 4-1 界面活性劑特性

界面活性劑 性質	P135	CD pol	Covacream	Tween/Span
分子特性	碳-碳鏈	矽-氧鏈	碳-碳鏈	碳-碳鏈
乳化方式	熱乳化	冷乳化	冷、熱乳化	冷、熱乳化
產品劑型	W/O	W/O	O/W	O/W 或 W/O

首先利用表 4-1 之界面活性劑調製不含防曬成分的基礎乳液，作為空白參考，基礎乳液之成分組成如表 4-2 所示(配方 1~4)，這些基礎乳液經過加速老化後測試安定性，結果如圖 4-1 所示以 Covacream 及 Tween/Span 系列所製得之基礎乳液最安定，可達三個月以上的安定性。另外這些基礎乳液(霜)添加防曬成分之配方組成如表 4-3 所示(配方 5~16)。

配方 1-4 之基礎乳液及配方 5~16 防曬乳液(霜)經加速老化所測得之安定性分別如圖 4-1 及圖 4-2 所示，發現有些基礎乳液之安定性與防曬乳液之安定性之間存在著相當不同的差異。此一差異則視界面活性劑及有效成分之不同組合而定。此四種界面活性劑系統，當添加化學性防曬成分時，除了令人意外的配方 11 及 12(Covacream)以及配方 9(P135 含 P1789)有高於原基礎乳液之安定性外，其他都得到比原基礎乳液不安定的防曬產品。另外，很明顯的是 TiO₂ 對不同劑型之安定性有不同的影響，例如配方 7(CD pol+TiO₂)及配方 10(P135+TiO₂)

之安定性都高於原基礎乳液，而配方 13(Covacream+TiO₂)及配方 16(Tween/Span+TiO₂) 之安定性則都遠低於原基礎乳液，這是由於親油性之 TiO₂ 可以完全且很好地分散在 W/O 系統中，強化界面膜及增稠乳液，而得到好的安定性，但是在 O/W 系統中會有較差的分散性而容易造成凝集，產生相分離。雖然如此，仍然考慮以 Covacream 為最佳選擇，原因之一為 Covacream 對化學性防曬成分的耐受性遠高於 Tween/Span，原因之二為 Covacream 對 25% TiO₂ 的耐受性雖較差於 CD pol 及 P135，但卻優於 Tween/Span 系統，原因之三為在實務配方中 TiO₂ 的添加量很少應用到 25%，因為過量的 TiO₂ 易引起皮膚泛白及不好的觸感與較差的塗抹性，因此 TiO₂ 添加量應少於 25%，而少量的 TiO₂ 較有可能獲得較高的安定性。

表 4-2 不含防曬成分之基礎乳液配方組成

成分 \ 配方	1	2	3	4
A)CD pol	2	-	-	-
P135	-	3	-	-
Covacream	-	-	3	-
Tween/Span	-	-	-	5
Squalane	3	3	3	3
CCT	3	3	3	3
Finsolv TN	3	3	3	3
Mineral Oil	6	6	6	6
Mag.stearate	0.2	0.2	-	-
Germaben II	0.8	0.8	0.8	0.8
B)Carbopol 940	-	-	0.3	0.3
PG	5	5	5	5

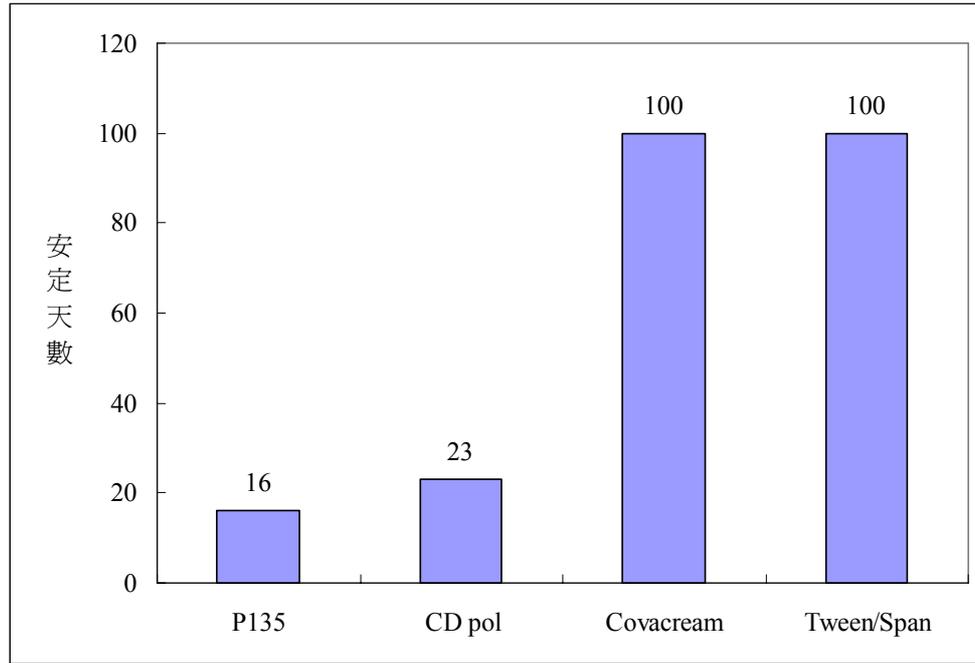


圖 4-1 基礎乳液經 45°C 加速老化後之安定性

表 4-3 四種不同界面活性劑之防曬配方組成

成分 \ 配方	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A)CD pol	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P135	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
Covacream	-	-	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-
Tween/Span	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5
Squalane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CCT	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Finsolv TN	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mineral Oil	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Mag.stearate	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-
Germaben II	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
PMCX	10		-	10		-	10		-	10		-
P1789	-	3	-	-	3	-	-	3	-	-	3	-
B)TiO ₂	-	-	25	-	-	25	-	-	25	-	-	25
Carbopol 940	-	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PG	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

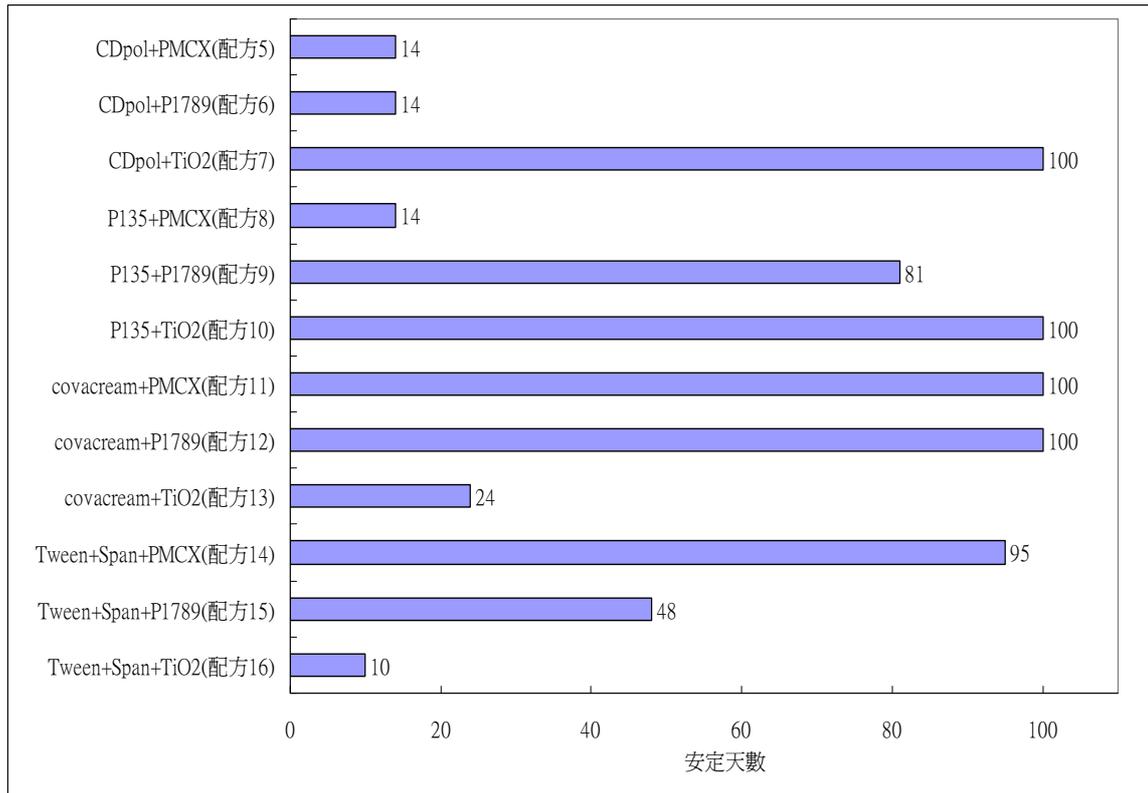


圖 4-2 防曬配方經 45°C 加速老化後之安定性

市面上有許多防曬產品爲了達到所謂寬廣光譜的保護，多會在產品中添加 B-3 來達成該項訴求，本研究也是基於該項考量添加 B-3 防曬劑，但是 B-3 有易結晶的性質，乳化時須顧及 B-3 與基礎乳液及其它基劑成分之互溶性。結晶性質除了影響產品安定性以外，對於外觀更造成如圖 4-3 所示，當互溶不好時，B-3 很容易自乳化製品中晶析出來[20]。結晶現象會使得產品不安定而相分離，嚴重影響到消費者使用之安全性，因此必需重視並避免該問題發生。除此之外，結晶性質對 B-3 吸收紫外線造成影響，並造成塗抹感不適、延展性差，甚至使得 SPF 值下降等等問題。因此本實驗改變不同溶劑來提高對 B-3

的溶解度並探討結晶性對有效性及安定的影響。Alcohol 及 MOS 70 被利用做為溶劑分別取代 Mineral oil 成分，其配方之成分組成如表 4-4 所示。

由圖 4-4 同時顯示配方 17、18 之安定性與有效性結果。由左圖之安定性得知，當以 Alcohol 作為溶劑(配方 18)取代 Mineral oil 時會有較好的安定性(約 82 天)，這是由於 Alcohol 揮發性較高，易使產品內相比比例改變及產品稠度上升，致使其安定性增加(而稠度的增加易造成塗抹性變異及困難，且若使用 Alcohol 對於敏感性肌膚也較刺激)。當以 Mos70 作為溶劑(如配方 17)取代 Alcohol 時除了獲得好的安定性 (約 71 天)且較不會有使用 Alcohol 時存在的揮發性與稠度變異及刺激等的問題。因此選擇 MOS 70 代替 Mineral oil 作為提升對 B-3 之溶解性油脂。另一方面，右圖之有效性顯示 Alcohol 或 MOS 70 取代所獲得的配方，其 SPF 有效性沒有很大的差別。

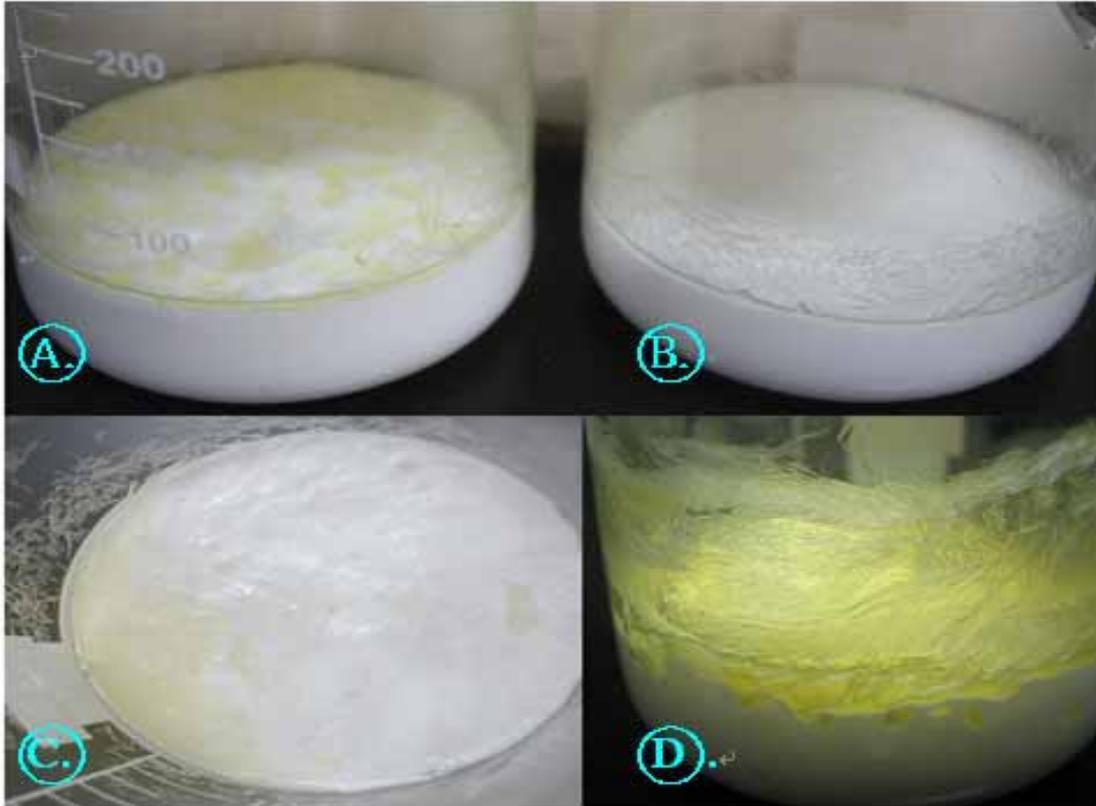


圖 4-3 防曬成分 B-3 添加在基礎乳液中結晶情形：Ⓐ圖為 CD pol 含 2%B-3 Ⓑ圖為 P135 含 2%B-3，Ⓒ圖為 Tween/Span 含 2%B-3，Ⓓ圖為 Covacream 其 B-3 濃度為 6%

表 4-4 以 Mos 70 及 Alcohol 取代 Mineral oil 之配方組成成分

成分 \ 配方	17	18
A)Covacream	3	3
Squalane	3	3
CCT	3	3
Finsolv TN	3	3
MOS 70	6	-
Alcohol	-	6
Germaben II	0.8	0.8
B-3	2	2
B)Carbopol 940	0.3	0.3
PG	5	5

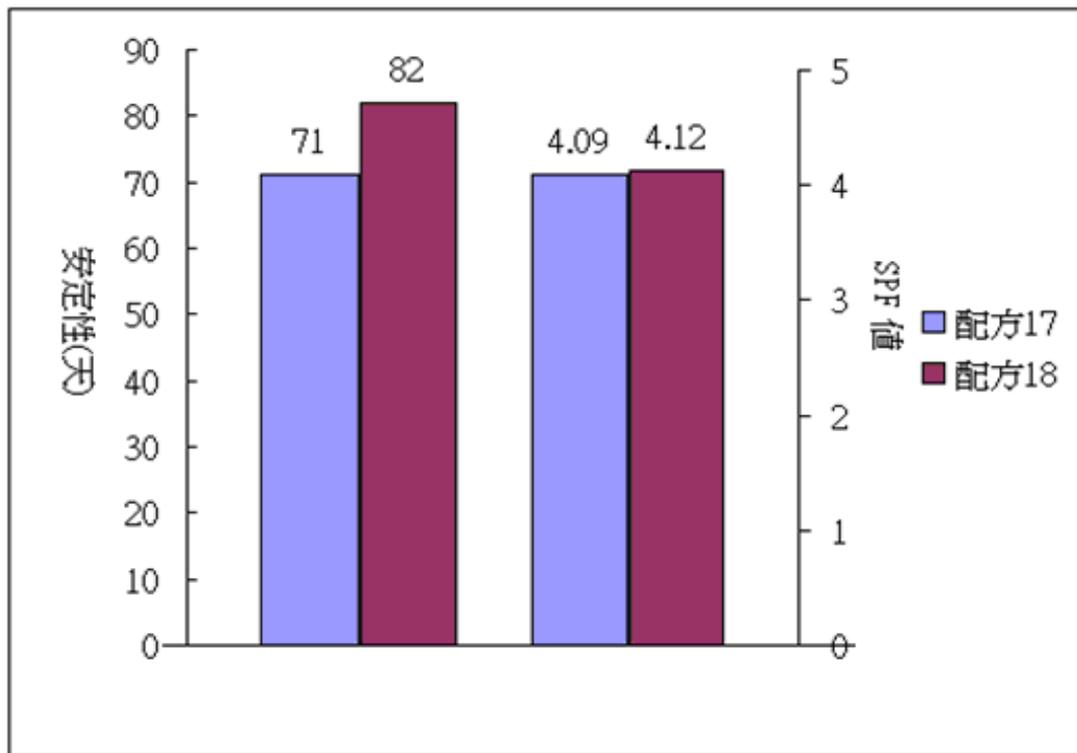


圖 4-4 Covacream 系統中，MOS70 及 Alcohol 作為 B-3 防曬劑之安定性及 SPF 有效性影響

基於上述之考量與各個成分影響，選擇以 Covacream 以配方 17 之油水成分組成作為基劑，進一步進行各種不同防曬成分對安定性及有效性之探討。

4-2 界面活性劑 COVACREAM 之濃度含量對防曬產品之安定性及物性影響

從 4-1 的結果選擇 Covacream 系列當作本實驗的界面活性劑，進行防曬產品的調製。由於界面活性劑在產品中的含量多寡大大的影響乳化產品的穩定性。在 Dickinson and Ritzoulis 所發表的研究結果[21]

指出過多或太少的界面活性劑對乳化製品都是不利的。因此改變各種不同的 Covacream 比例含量並添加 10% PMCX、3% P1789、2% B-3 防曬成份為基礎，調製防曬乳液(霜)以觀察不同 Covacream 的含量對防曬產品之安定性的影響，其配方組成如表 4-5 所示(配方 19-28)。

4-2-1 不同 COVACREAM 濃度含量對防曬產品之目測安定性差異

在表 4-5 中配方 19 安定性最差，因為界面活性劑濃度不足，無法有效的乳化配方中之油性成分致使產品發生相分離，其他配方 20~28 安定性皆約達 180 天，黏度落在 17400cps~42750 cps 之間。

表 4-5 改變界面活性劑含量之防曬配方組成

配方 成分	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
A)Covacream	1	2	3	5	1	3	5	1	3	5
Squalane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CCT	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Finsolv TN	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MOS 70	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Germaben II	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
PMCX	10	10	10	10	-	-	-	-	-	-
P1789	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-
B-3	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
B)Carbopol940	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PG	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
黏度值(rpm=12)	-	28000	30000	32750	17400	35550	42750	30400	32100	33250
$\eta_i/\eta_0(45^\circ\text{C}, 28\text{天})$	-	0.408	0.887	0.837	0.682	1.000	0.800	0.255	0.833	0.827
安定性(天)	0	210	240	240	180	240	210	180	240	210

4-2-2 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之流變性差異

乳化產品常因環境因素或人為因素而發生不穩定的相分離現象。一般加速老化的方法通常將溫度設定在 40-50°C 進行產品的加速老化，若產品在此高溫下可維持 3 個月且不發生相分離，一般則評估此產品可在室溫環境穩定 2-3 年的有效期限[22]。針對此項美國食品與藥物管理局已公佈一可接受的評估條件即相對濕度 60%、溫度 40°C 的加速老化二星期的條件相當於室溫條件一年的時間[23]。

爲了掌握改善配方的先機，分別以室溫及藉助高溫加速老化的方法，探討乳化產品在油-水分離時的流變性現象，其次是繪製經時黏度變化曲線，提早了解產品的安定性與流變性[24]。另外乳化產品的流變性若是能在高溫保持其原先之性質，代表它是安定性較佳的產品[25-26]。

鑑別乳化產品的好壞可考慮如下的幾個主觀及客觀因素：主觀之因素包括有視覺上乳化產品的結構性如外觀的光澤度與細緻度，以及一開始接觸到皮膚的觸感與塗抹後的觸感，如對皮膚的滋潤性與黏滯性等。客觀因素則包括有粒徑大小，稠度高低，安定性及有效性等。這些物性可經用適當的儀器測定得到，然而有關乳化產品的光澤度與細緻度方面，目前尚無特定之儀器可提供測定。而塗抹性質方面則可以流變儀測定其流體性質而得知。一般乳化產品通常若要符合較好的

使用性質，必須具備在低的剪切力時有高的黏度，在高的剪切力時有低的黏度；當乳化產品具備此種流變性質時，有較易塗勻及較易滋潤的感覺。這種流體叫做切變減稀流體(Shear-thinning fluid) 又可稱為擬塑性流體性質(Pseudoplastic fluid)[27-29]。

因此乳化產品之流變性的測定有其必要性，本實驗之乳化產品則以 Brookfield 黏度計於 26°C 測試，剪切速度(Shear rate)遞增時(rpm = 1.5、3、12、30)的條件下分別測得黏度(η)，再劃出黏度與剪切速度之關係圖。發現所有的配方無論室溫或是經 45°C 加速老化，於呈現巨觀的油-水相分離前仍然具有切變減稀的流體性質，這種性質顯現在護膚乳化產品，將使得產品塗抹於皮膚時有較佳的觸感與較好的延展性[30]。

不同含量之 Covacream 界面活性劑對防曬產品之黏度影響繪如圖 4-5 所示。當 3%及 5% Covacream 用量時，含 10% PMCX 防曬霜(配方 21、22)，稠度分別為 30000 cps 及 32750cps(rpm = 12)，含 3% P1789 防曬霜(配方 24、25)，稠度分別為 35550 cps 及 42750cps(rpm = 12)，含 2%B-3 防曬霜(配方 27、28)，稠度分別為 32100 cps 及 33250cps(rpm = 12)。由上述結果所示產品的黏度值均隨著界面活性劑用量的提高而上升。其中以含 P1789 之防曬霜稠度受 Covacream 的濃度影響最劇烈。

將每一防曬製品加速老化前後之流變性如圖 4-6 及圖 4-7，得知加速老化前後，未相分離前，乳化製品均維持切變減稀的流體性質。而每一防曬產品經 45°C 加速老化後之黏度已與原來不同。產品的流變性質對於塗抹感以及安定性相當重要，產品的流變特性是維持長期物理安定性的主要因素之一[31]。黏度的變化程度以 η_t/η_0 對時間作圖，得如圖 4-8、4-9 及 4-10 所示。由圖 4-8 顯示含 10% PMCX 之防曬產品之黏度，含 3% Covacream 之 η_t/η_0 均保持接近於 1 而 5% Covacream 濃度之配方，其 η_t/η_0 的值隨時間維持在 0.8 左右，但含 2% Covacream 之配方其 η_t/η_0 則隨時間下降到約 0.4。圖 4-9、4-10 分別含 3%P1789 及含 2%B-3 之防曬產品則以 3%Covacream 之黏度安定性最大，其 η_t/η_0 均保持接近於 1 的情況。綜合以上之結果最佳調製防曬化粧品之 Covacream 濃度是 3%。

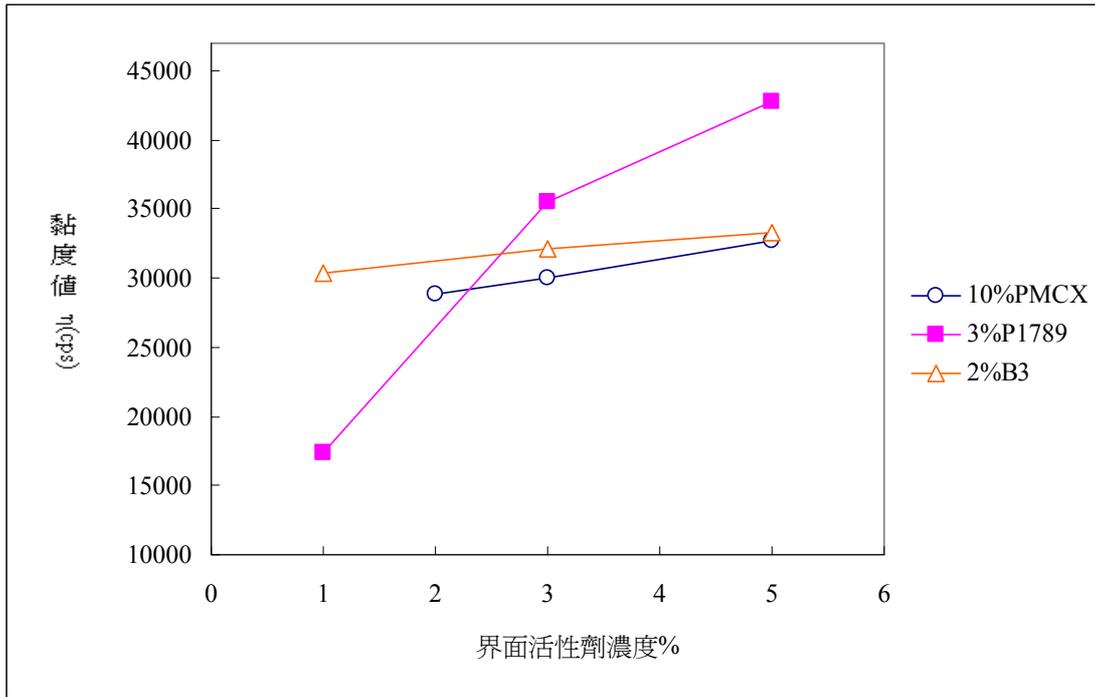


圖 4-5 界面活性劑含量與防晒乳霜之黏度關係(rpm=12)

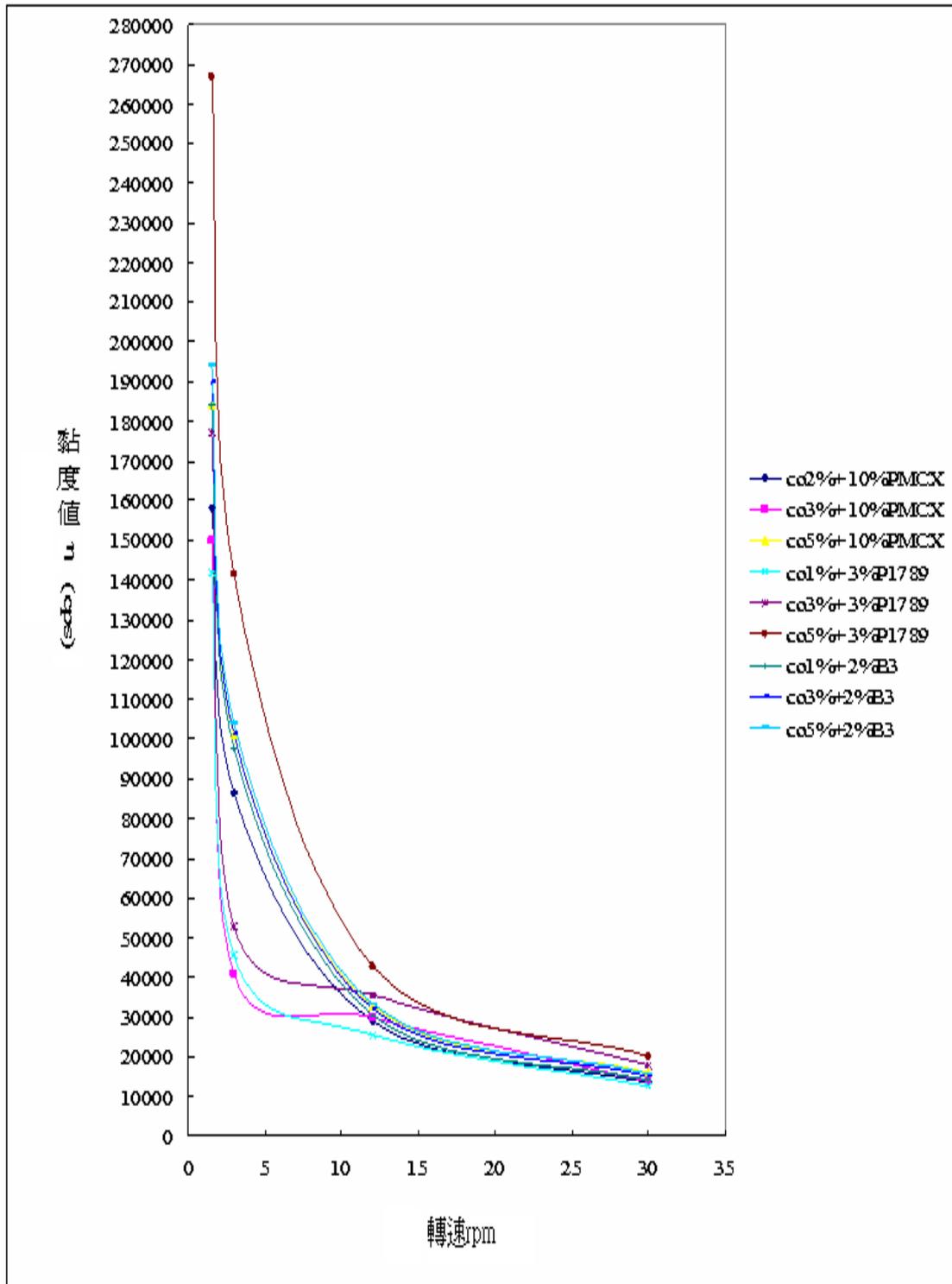


圖 4-6 含不同濃度之界面活性劑 Covacream 的防曬化粧品於室溫條件下所測得之流變性質

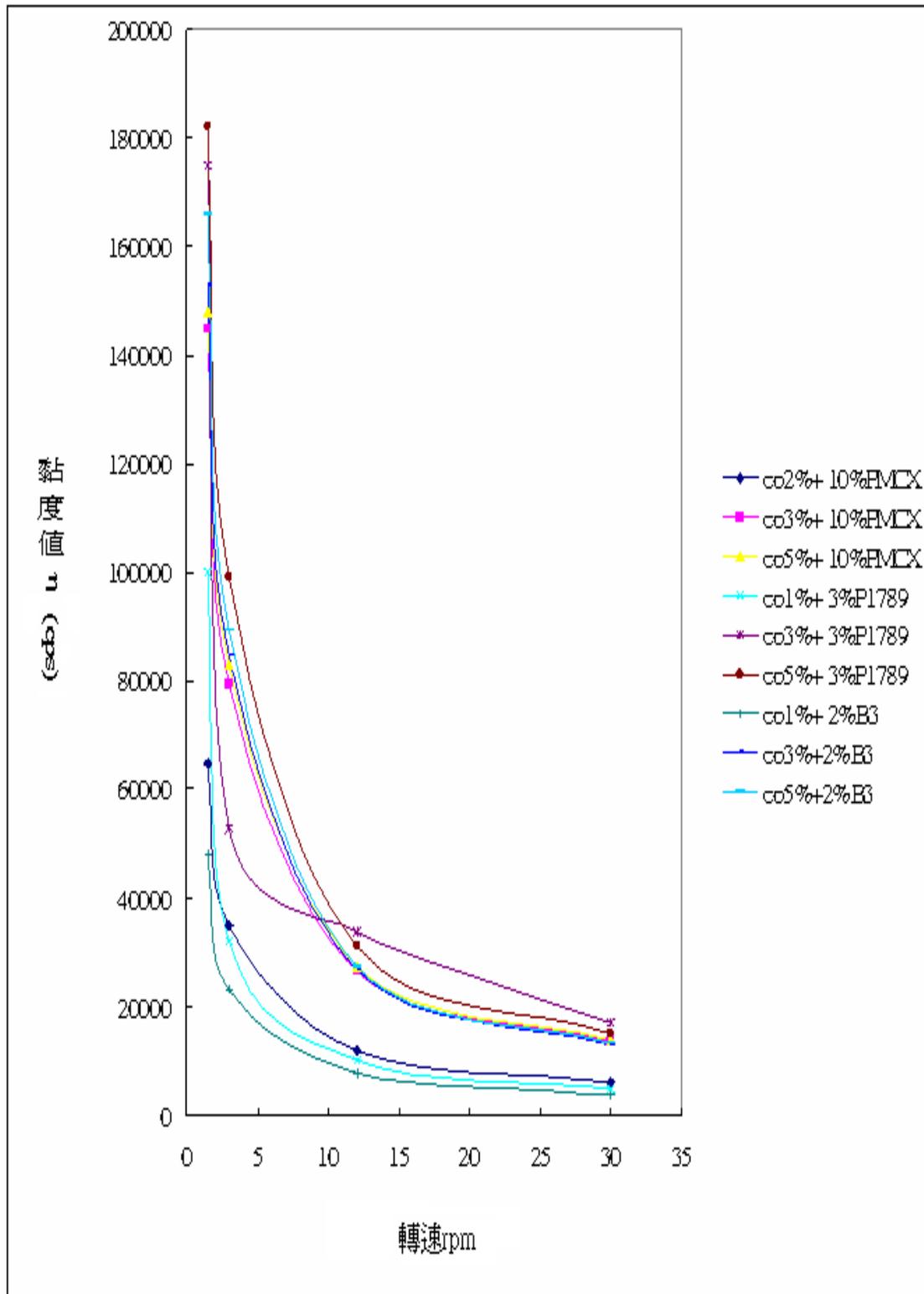


圖 4-7 含不同濃度之界面活性劑 Covacream 的防曬化粧品經 45°C 加速老化後所測得之流變性質

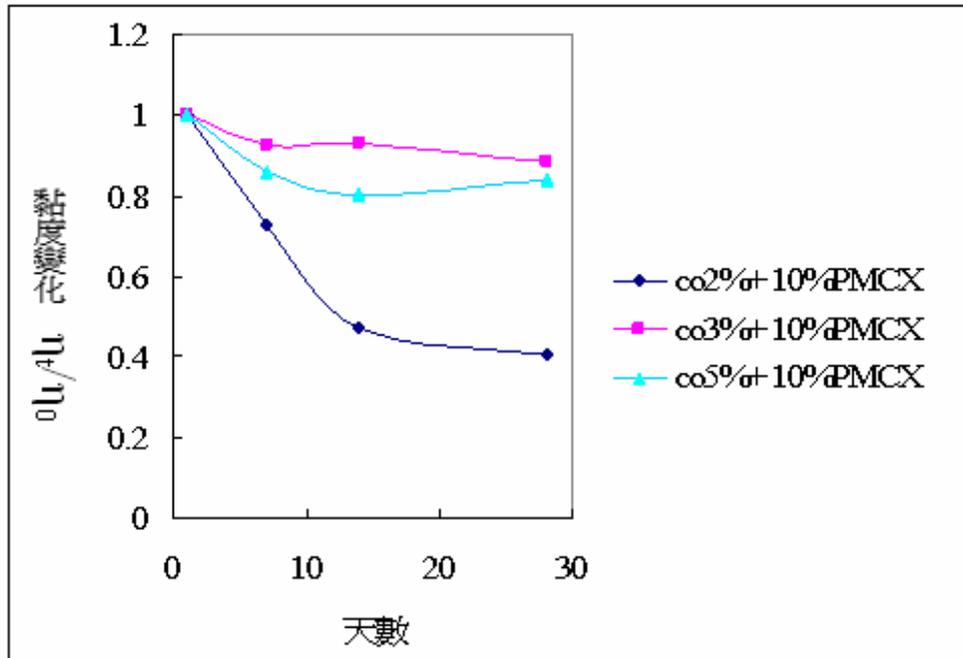


圖 4-8 添加 10%PMCX 於不同比例的界面活性劑 Covacream

經 45°C 加速老化所測得之黏度經時變化(rpm =12)

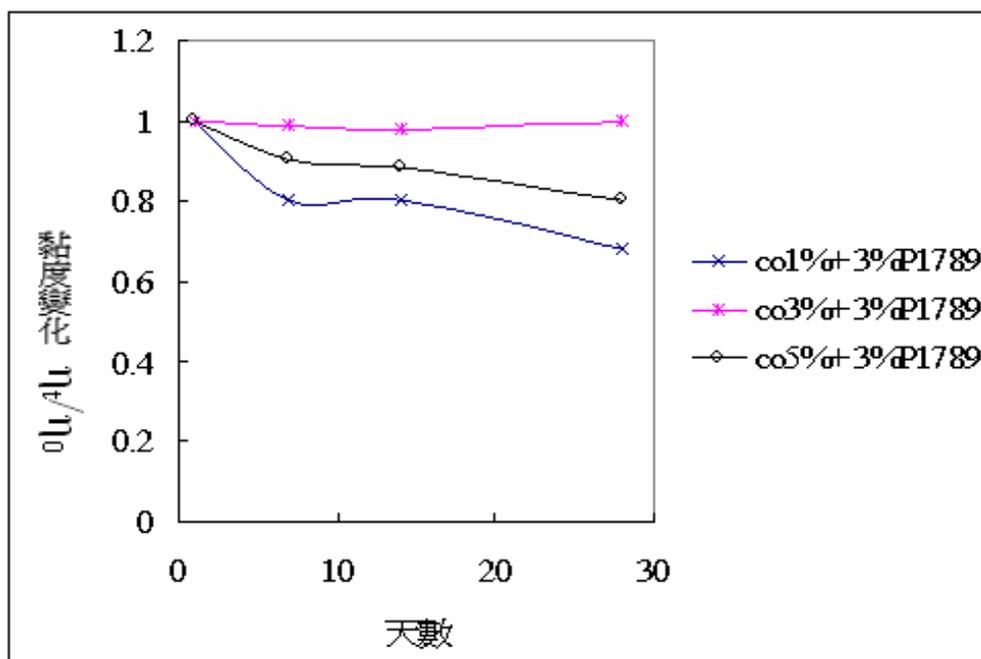


圖 4-9 添加 3% P1789 於不同比例的界面活性劑 Covacream

經 45°C 加速老化所測得之黏度經時變化(rpm =12)

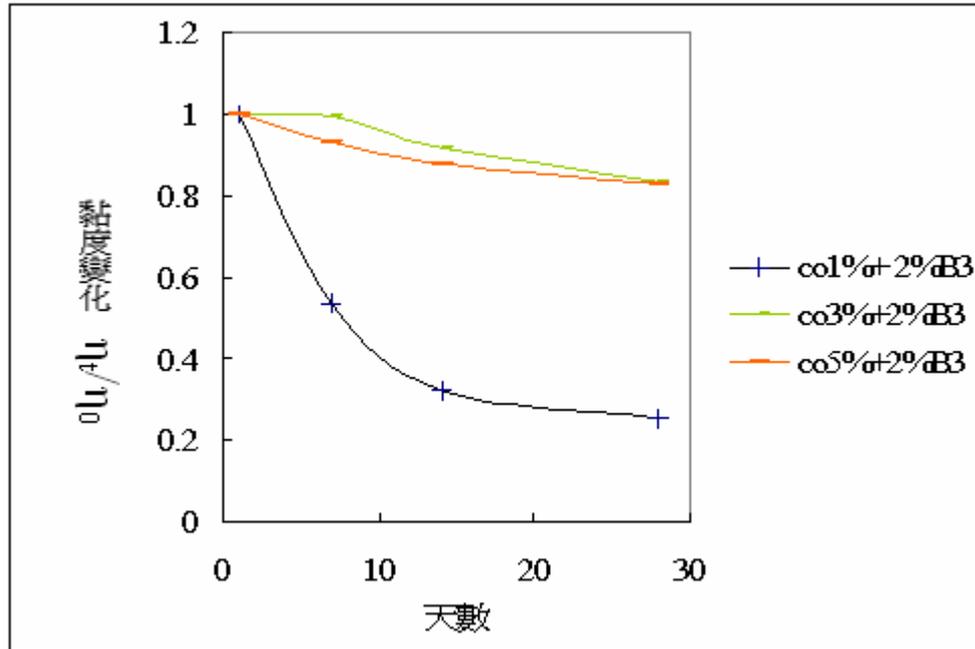


圖 4-10 添加 2% B-3 於不同比例的界面活性劑 Covacream

經 45°C 加速老化所測得之黏度經時變化(rpm =12)

4-2-3 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之導電度差異

藉由導電度判測產品劑型，一般來說產品若為 W/O(water in oil) 外相為油相，則電導值呈現較低的數值，相反的若產品為 O/W(oil in water) 外相為水相，所測得的數值較高如圖 4-11、4-12 及 4-13，顯示所有的製品之電導值在 600~1800 μ s/cm 之間，均為 O/W 劑型產品，另外當 Covacream 濃度增加時，系統之導電度值隨之增加，這是由於 Covacream 原料中含有電解質成分的關係。經 45°C 加速老化測試粒徑變化及黏度，均呈現很小的變異，此一現象與目測相分離之結果一致，顯示具有相當的安定性。例如當界面活性劑用量為 1% 並含有 10%PMCX 時，其安定性相當不好，產品在室溫下已呈現油水分離。

另外電導值不因加速老化後而發生劇升或劇降，表示製品在加速老化期間，沒有發生相轉變。

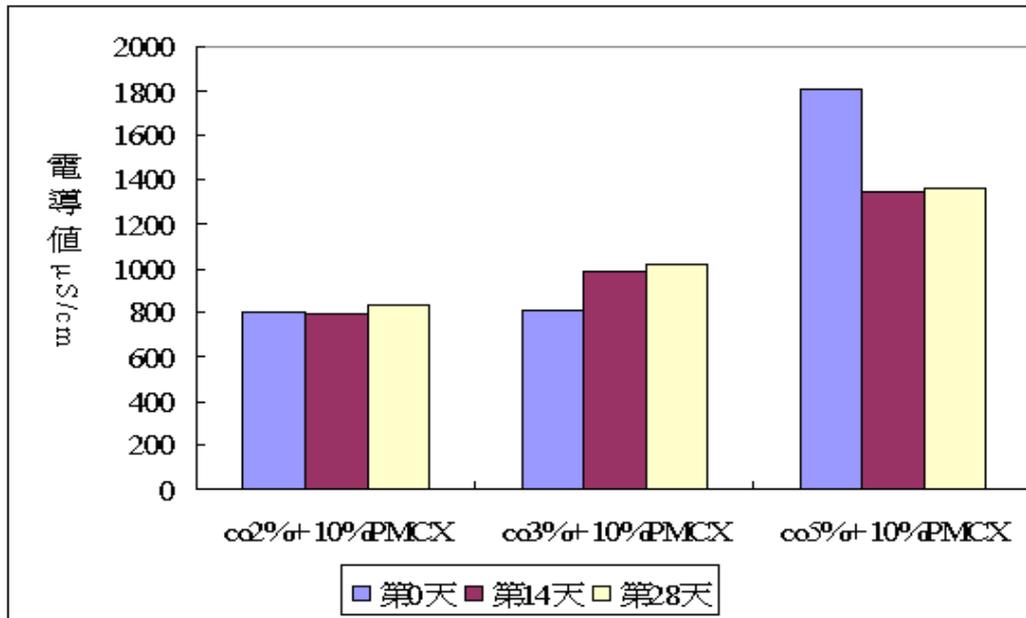


圖 4-11 不同濃度之 Covacream 對 10%PMCX 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異

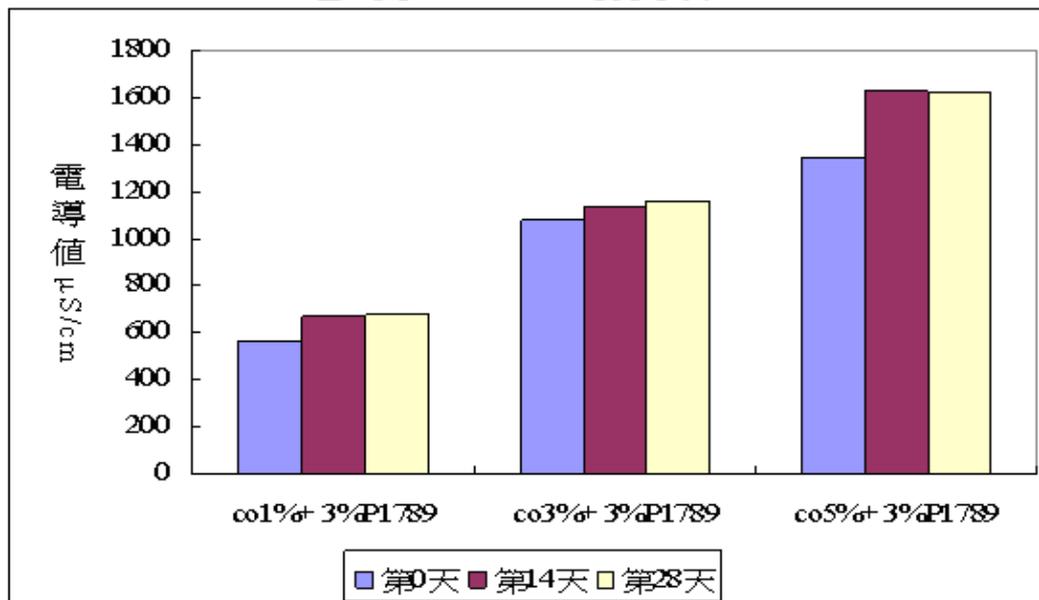


圖 4-12 不同濃度之 Covacream 對 3%P1789 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異

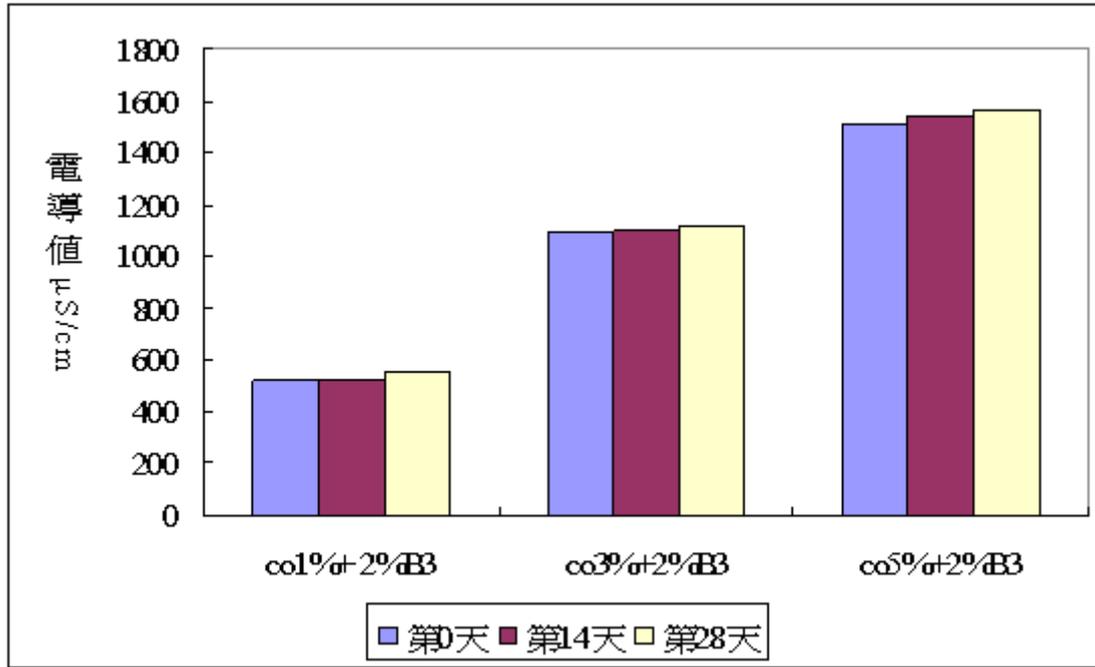


圖 4-13 不同濃度之 Covacream 對 2%B-3 防曬劑之變化及加速老化(45°C)之電導值差異

4-2-4 不同 COVACREAM 含量對防曬產品之粒徑差異

粒徑大小對於產品的乳質細緻感、黏稠度以及安定性有關，一般乳化製品較適當的 $d(0.5)$ 平均粒徑應介於 $1\sim 10\mu\text{m}$ [32]。若粒徑大小會隨著乳化球滴凝結、聚集而變大，相對的 Span 值(分佈寬度)也會因此發生變化時，容易導致乳化崩解而產生嚴重的兩相分離[33]，所以粒徑的大小與變化的測定是重要的。透過雷射粒徑儀之偵測，市售 $1\mu\text{m}$ 及 $50\mu\text{m}$ 參考標準樣品之粒徑大小與分佈如圖 4-14 及圖 4-15 所示， $1\mu\text{m}$ 標準樣品之 $d(0.5)$ 為 $1\mu\text{m}$ ，Span 為 0.194，而 $50\mu\text{m}$ 標準樣品其之 $d(0.5)$ 為 $50\mu\text{m}$ ，Span 為 0.213，而圖 4-16 為自製含 PMCX 防

曬化粧品(配方 21)之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.234\mu\text{m}$ ，Span 值為 1.436，加速老化老化約 60 天後，粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.301\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.746。圖 4-17 為自製含 P1789 防曬化粧品(配方 24)之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.209\mu\text{m}$ ，Span 值為 0.960，加速老化老化約 30 天後，粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.262\mu\text{m}$ ，Span 值為 1.111。圖 4-18(配方 27)為自製含 B-3 防曬化粧品之雷射粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $1.483\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.093，加速老化老化約 30 天後，粒徑 $d(0.5)$ 為 $1.732\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.391。

若乳化製品發生凝集(Coagulation)、解乳(Creaming)、合一(Coalescence)、轉相(Inversion) 任一現象皆可說該乳化產品不安定 [34]，而一般乳化系統之安定性受到幾個因素影響。根據 Stokes' law 方程式來說明 $U_i = 2g(\rho_1 - \rho_2)r_i^2 / 9\eta$ ，其中 U_i 表示粒子沉降速度， η 表示黏度， ρ 表示兩相之比重， g 表示重力加速度， r_i 表示粒子之半徑，解乳速度與乳化球粒徑的平方成正比，當系統中所形成的粒子越大解乳速度越快，相反的粒子越小解乳速度越慢。而上述配方 21、24、27 之粒徑均很小，其 $d(0.5)$ 落在 $3\mu\text{m}$ 以下。並且由於加速老化前後 $d(0.5)$ 與 Span 值變異性小因此有較佳的安定性。

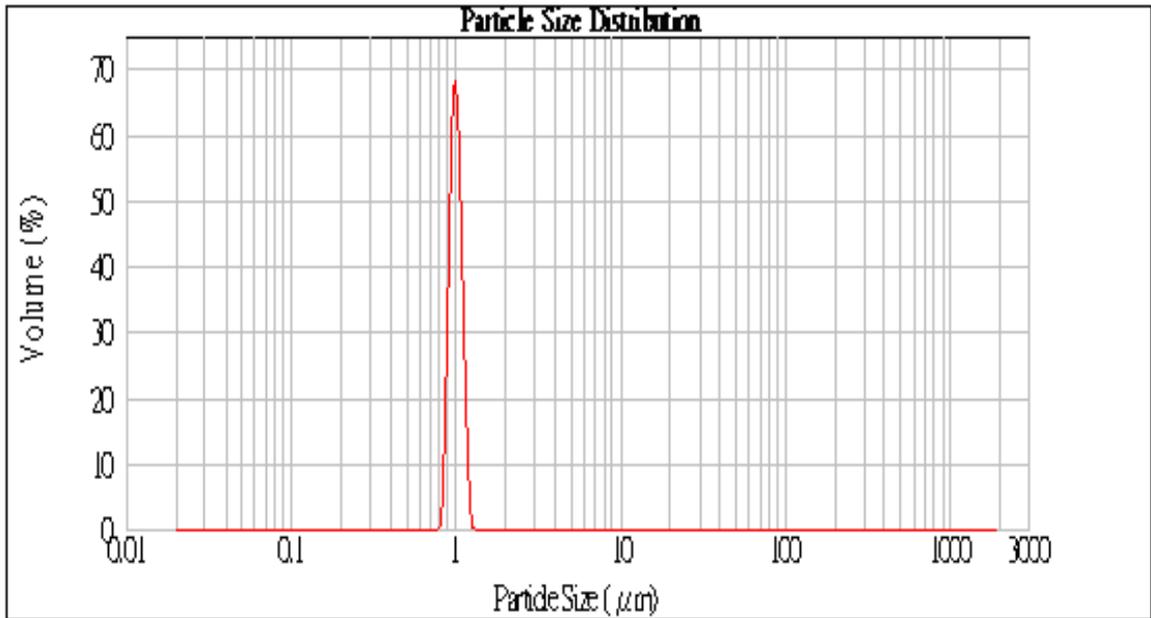


圖 4-14 標準品 1μm 之粒徑圖，d(0.5)為 1μm ，Span 為 0.194

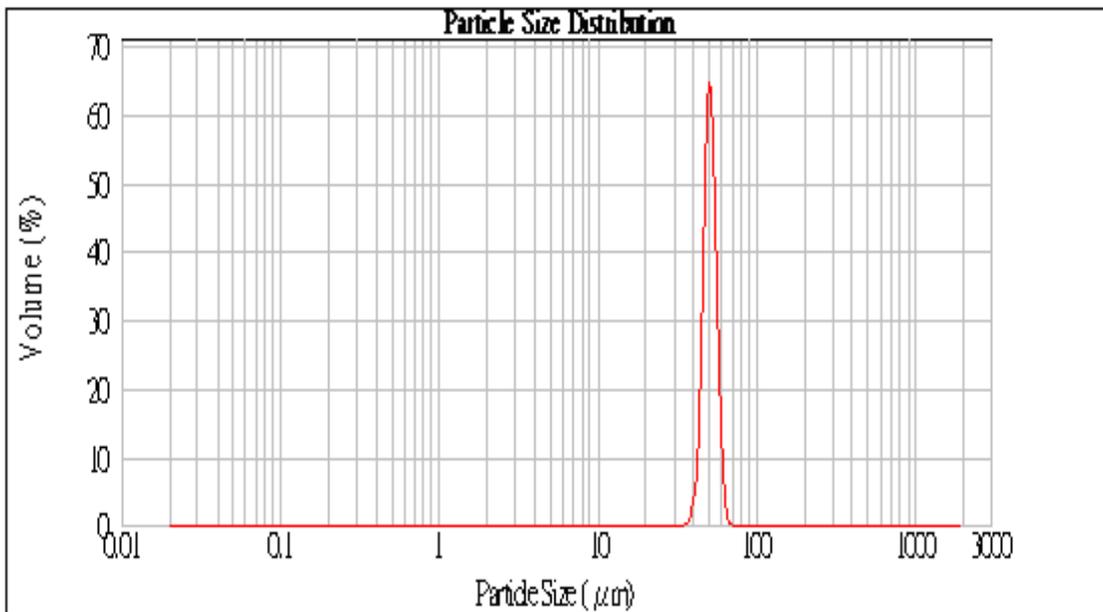


圖 4-15 標準品 50μm 之粒徑圖 d(0.5)為 50μm ，Span 為 0.213

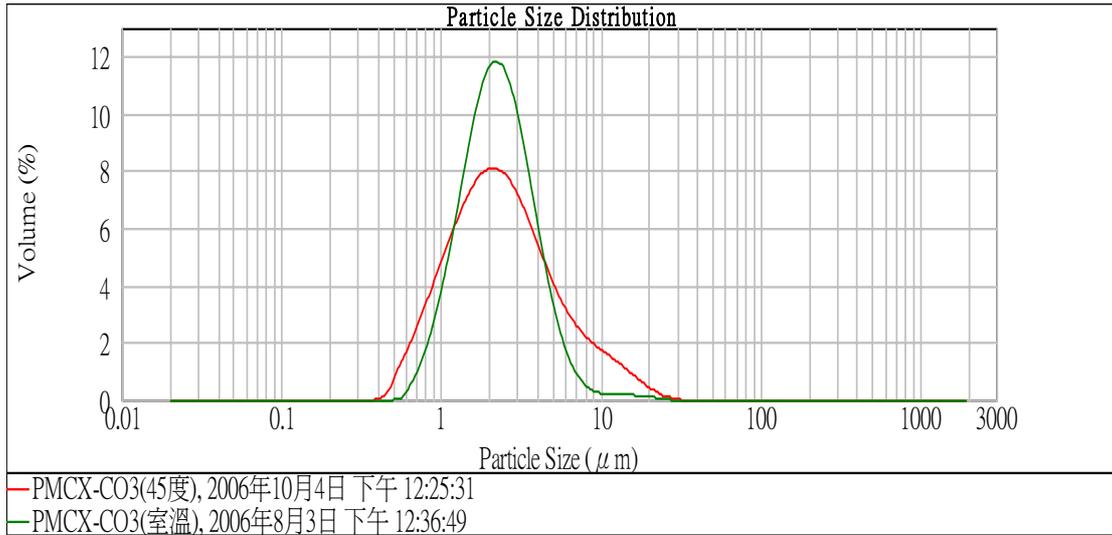


圖 4-16 自製含 PMCX 防曬化粧品之粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.234\mu\text{m}$ ，Span 值為 1.436，加速老化老化後粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.301\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.746

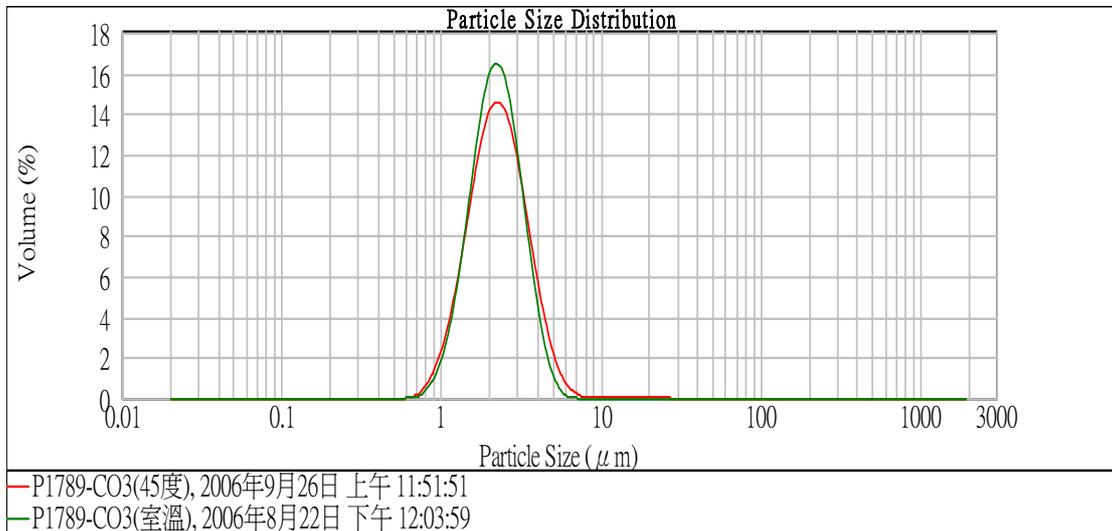


圖 4-17 自製含 P1789 防曬化粧品之粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.209\mu\text{m}$ ，Span 值為 0.960，加速老化老化後粒徑 $d(0.5)$ 為 $2.262\mu\text{m}$ ，Span 值為 1.111

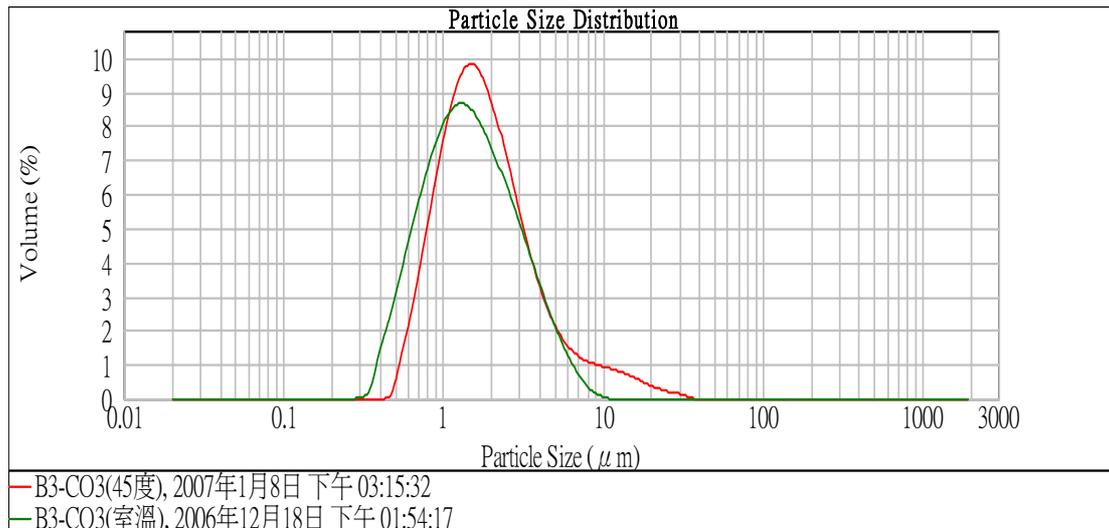


圖 4-18 自製含 B-3 防曬化粧品之粒徑圖，室溫下粒徑 $d(0.5)$ 為 $1.483\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.093，加速老化老化後粒徑 $d(0.5)$ 為 $1.732\mu\text{m}$ ，Span 值為 2.391

以 1%界面活性劑乳化 10%PMCX 時(配方 19)，其安定性相當不佳，產品在室溫下已呈現油水分離。其他配方 20~28 之粒徑大小與分佈粒徑經 45°C 加速老化前後改變如表 4-6 及圖 4-19、圖 4-20 所示。從表 4-6 得知在室溫條件粒徑大小與分佈隨著時間沒有太大的變化，但 45°C 加速老化的結果圖 4-19、圖 4-20，每一配方均隨著時間逐漸稍微增加，表示有輕微凝集現象產生，將此一變化的程度與目測相分離結果相互比較，除了配方 28(5% Covacream+2%B-3)雖然呈現最大的粒徑變化(在 28 天時， d_t/d_0 為 2.340， S_t/S_0 為 4.342)，但其 $T_{3\%}$ 則達 205 天，亦即於 205 天才發生相分離。其他具有更輕微的變化的配方仍然保持大約 240 天的安定性。

表 4-6 防曬產品之粒徑與粒徑分佈範圍

粒徑變化 配方	d(0.5)		Span	
	室溫 第 0 天	室溫 第 180 天	室溫 第 0 天	室溫 第 180 天
co2%+ 10%PMCX (配方 20)	1.662	1.914	0.256	0.765
co3%+ 10%PMCX (配方 21)	2.234	2.439	1.436	2.174
co5%+ 10%PMCX (配方 22)	0.816	0.909	1.042	1.008
co1%+ 3%P1789 (配方 23)	2.913	3.777	1.869	1.583
co3%+ 3%P1789 (配方 24)	2.209	2.585	0.960	1.758
co5%+ 3%P1789 (配方 25)	1.615	2.947	3.264	0.991
co1%+ 2%B3 (配方 26)	2.555	2.889	1.256	1.281
co3%+ 2%B3 (配方 27)	1.483	1.490	2.093	2.966
co5%+ 2%B3 (配方 28)	0.827	0.509	2.550	3.306

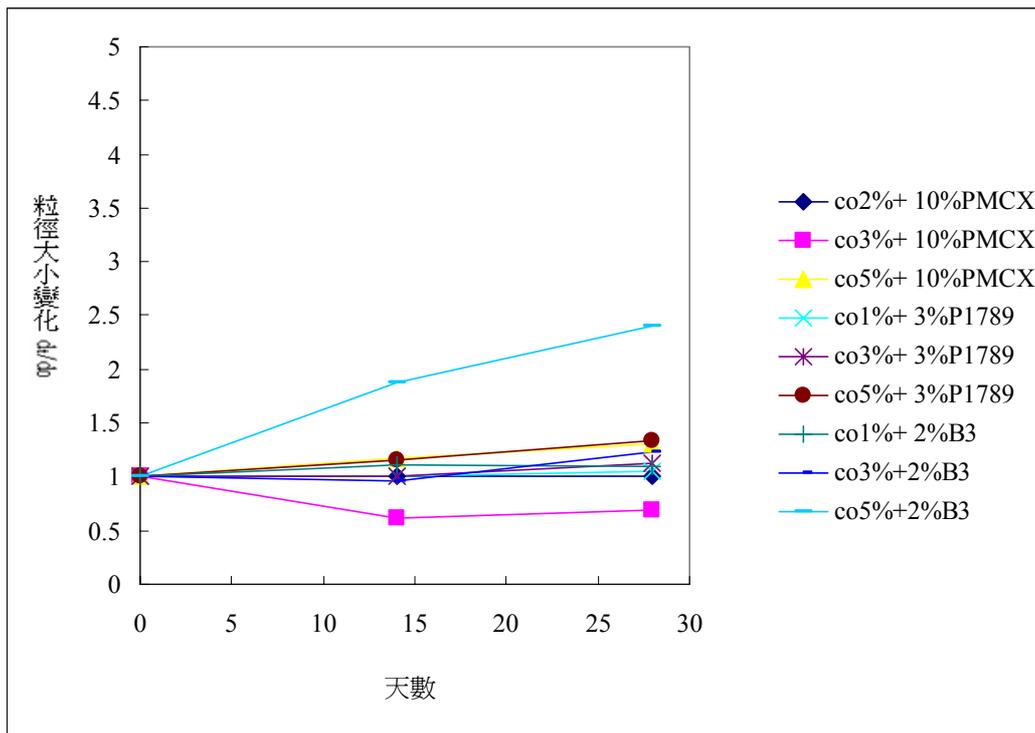


圖 4-19 不同濃度之 Covacream 防曬配方經加速老化(45°C)
之粒徑經時變化

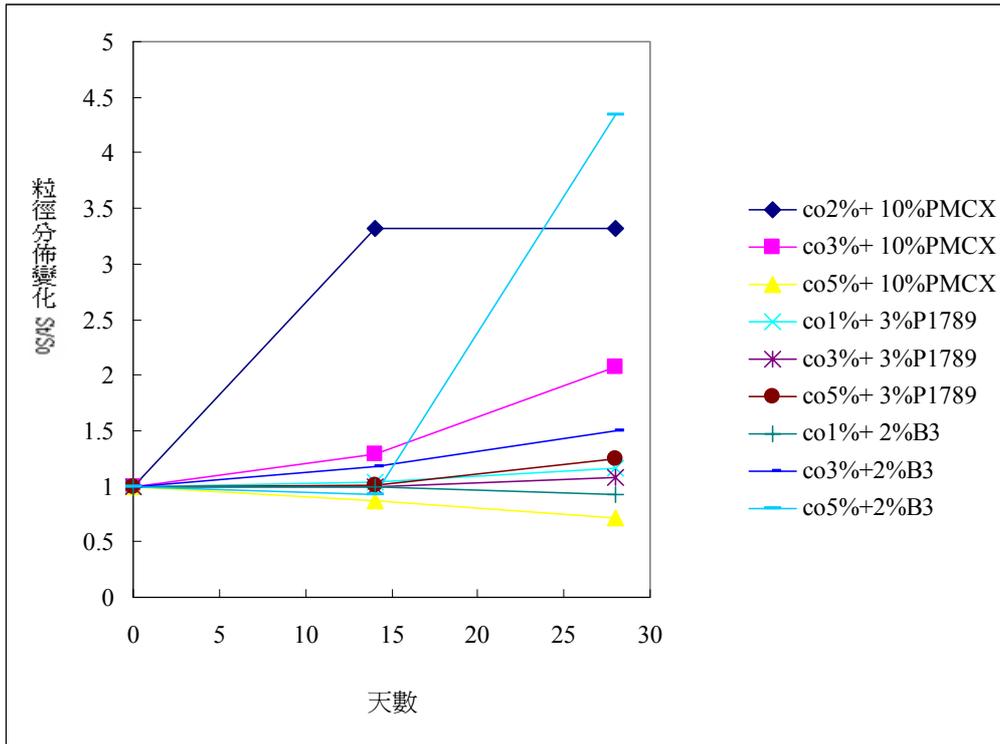


圖 4-20 不同濃度之 Covacream 防曬配方經加速老化(45°C) 之粒徑分佈範圍經時變化

4-2-5 不同 COVACREAM 濃度含量對防曬產品之有效性差異

取配方 20~28 為代表配方測定產品於加速老化前之 SPF 值，測試結果列於表 4-7，由表中數據發現產品之變異係數(Coefficient of variation)在 4.54%以下。將表 4-7 之結果繪成濃度-有效性之關係得如圖 4-21 所示，發現 PMCX、B-3 及 P1789 的防曬能力皆不受 Covacream 濃度而產生變化。以上之產品經加速老化後測得 SPF 之經時變化分別如圖 4-22、4-23、4-24 所示，圖 4-22 是針對含 10%PMCX 成分但不同 Covacream 濃度(配方 20、21、22)之結果，發現 3%及 5%

Covacream 含量的配方其 SPF_t/SPF_0 值隨著時間起伏不定，顯示產品可能發生微觀的不均質現象，2% Covacream 含量者，其 SPF 之變化反而較小(SPF_t/SPF_0 約在 1.0~1.1 之間)。而圖 4-23 是針對 3%P1789 但不同濃度的配方(配方 23、24、25)之結果，顯示含 1% Covacream 含量的配方其 SPF 值有最大的變化，其 SPF_t/SPF_0 達 0.78，而 3%及 5% Covacream 含量者，其 SPF 之變化較小(SPF_t/SPF_0 約在 1.0~0.7 之間)。圖 4-24 是針對 2%B-3 但不同濃度的的配方(配方 26、27、28)之結果，顯示含任何之 Covacream 含量時，其 SPF_t/SPF_0 變化最大約在 1~0.2 之間。

綜合以上之結論，可知 SPF 值於室溫下並無明顯的改變，不因界面活性劑濃度增加而有變化(圖 4-21)，但經 45°C 加速老化後之 SPF_t/SPF_0 變化均室溫時之變化大，但變化之大小則與 Covacream 界面活性劑含量及防曬劑種類沒有一定的規則性存在。

表 4-7 室溫下不同配方之 SPF 值對時間的變異性(mean ± C.V., n=3)

配方	測定時間		
	第 1 天	第 14 天	第 28 天
配方 20	17.10±0.12%	18.69±0.7%	16.87±1.54%
配方 21	17.25±2.02%	17.98±3.23%	16.9±2.22%
配方 22	16.99±1.09%	18.27±1.23%	16.82±0.7%
配方 23	7.72±0.56%	8.18±1.41%	7.88±1.30%
配方 24	7.71±1.84%	8.15±0.27%	8.00±2.57%
配方 25	8.11±3.95%	8.54±4.54%	8.15±2.95%
配方 26	12.65±2.37%	13.38±3.32%	13.09±1.19%
配方 27	12.56±2.20%	13.32±1.22%	12.75±0.78%
配方 28	12.60±1.43%	13.34±1.27%	12.98±2.17%

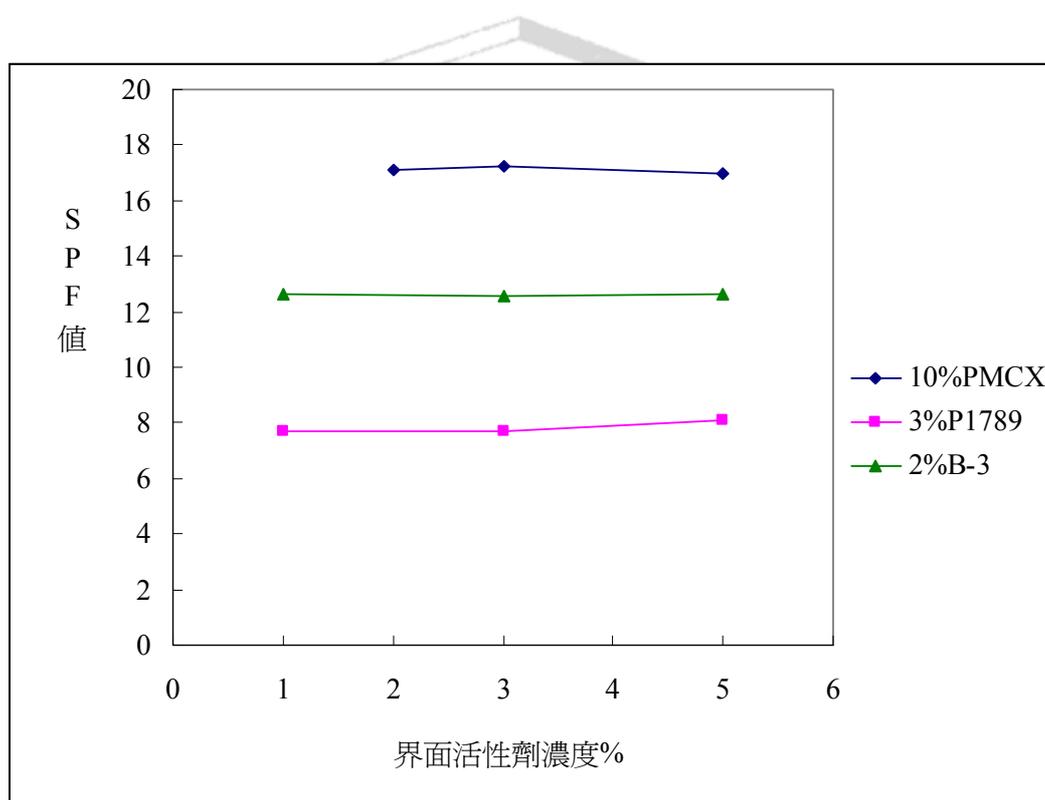


圖 4-21 防曬劑於不同比例的界面活性劑於室溫下儲存時所測得 SPF 值

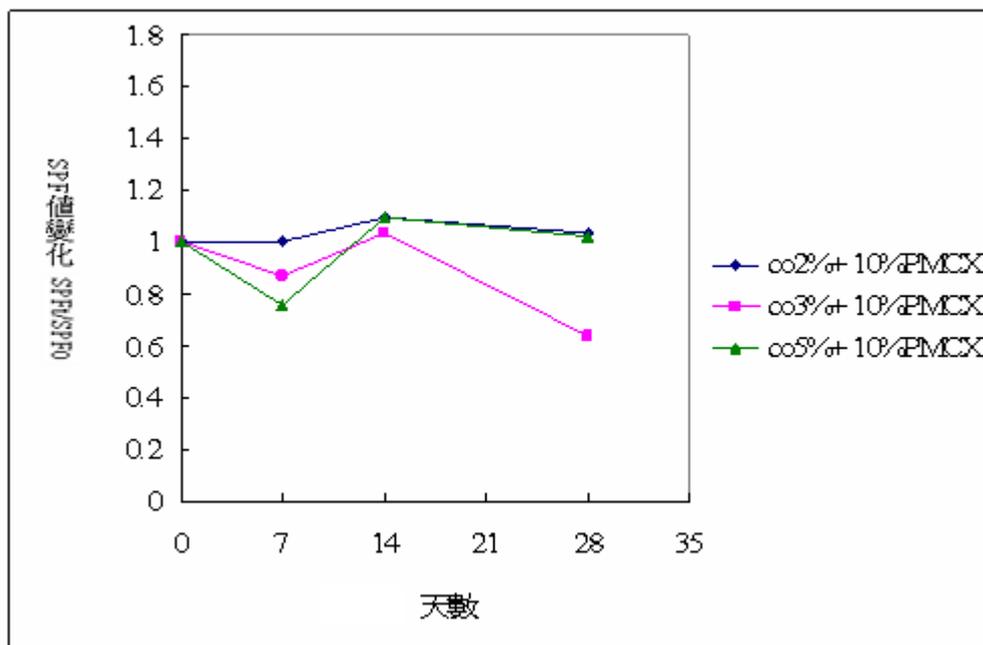


圖 4-22 含 PMCX 防曬產品 (配方 20、21、22)於 45°C

加速老化期間 SPF 值對時間的變化

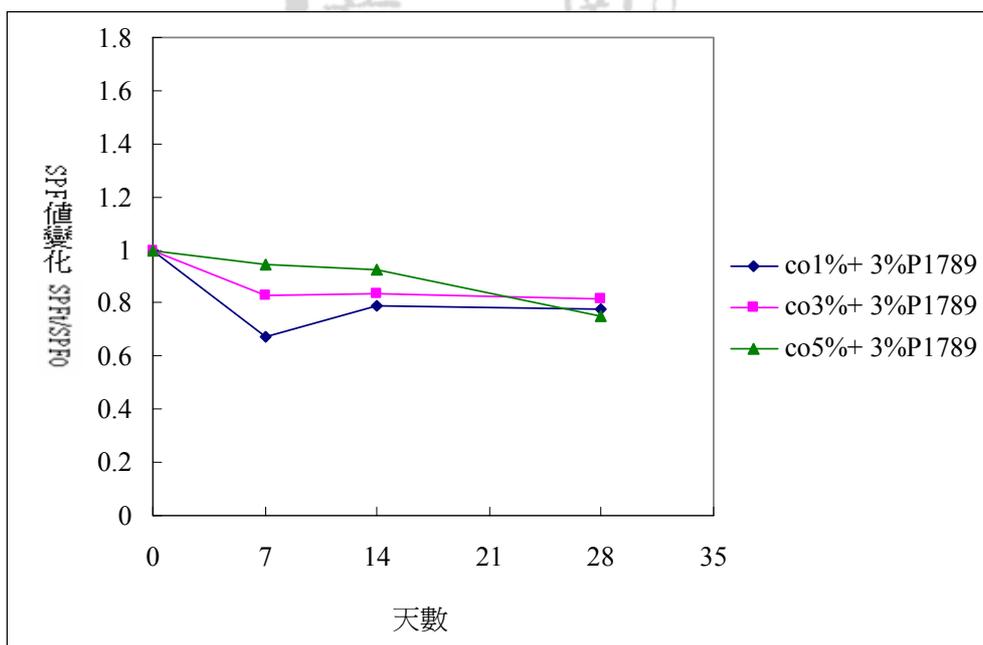


圖 4-23 含 P1789 防曬產品(配方 23、24、25)於 45°C 加速老

化期間 SPF 值對時間的變化

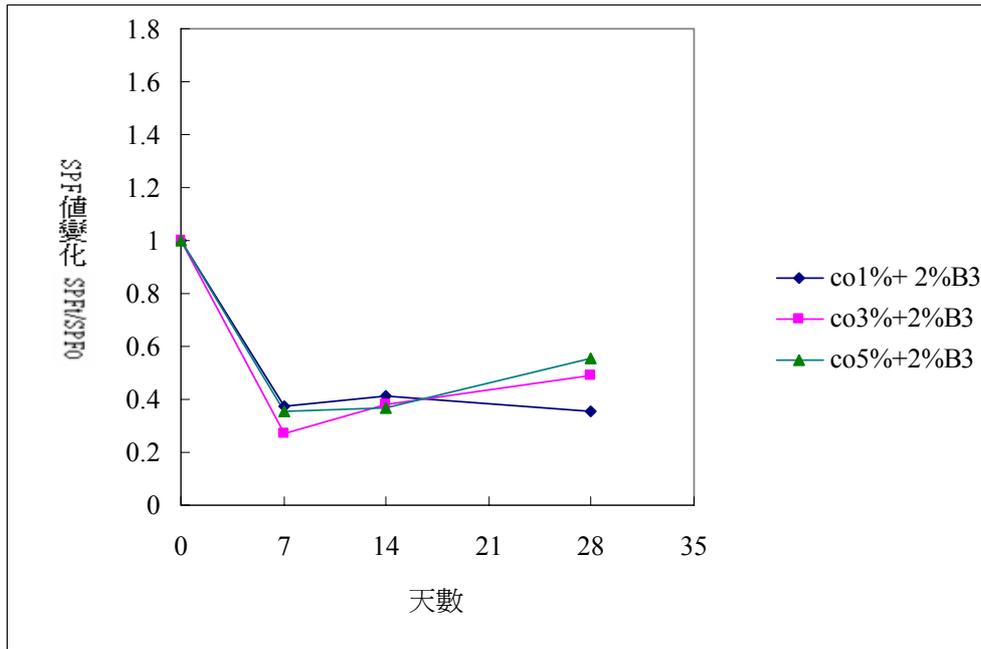


圖 4-24 含 B-3 防曬產品(配方 26、27、28)於 45°C 加速老化期間 SPF 值對時間的變化

4-3 攪拌速度對防曬產品之影響

乳化產品在調製過程所涉及的乳化條件與該產品之物性有很大的關係，本項實驗在於探討轉速對於產品乳化粒徑與其他物性之影響。當轉速慢時，乳化球滴會因機械力不足而有較大的粒徑產生，甚至發生相分離的不安定情況[35-36]。乳化產品中的乳化球滴會影響產品的光澤度，造成視覺感官差異如表 4-8。因此產品的乳化粒徑也是物性評估中的重點項。配方組成如表 4-9 所示。

在表 4-9 物性評估結果中顯示配方 21、24、27 隨著攪拌速度增加粒徑 $d(0.5)$ 及分佈範圍(Span 值)變小，安定性約達 60 天，再加上高轉速可目測到較高光澤度的乳化產品。因此由上述結果得知在調製防

曬乳化產品以高轉速(rpm=1600)攪拌作為條件是有必要的。

表 4-8 乳化粒子大小與視覺

粒子大小(μm)	視 覺
>1	乳 白 色
0.1~1	青 白 色
0.05~0.1	珍珠色或半透明
<0.05	透 明

表 4-9 配方以及產品物性評估結果

成分	21			24			27		
A)Covacream	3			3			3		
Squalane	3			3			3		
CCT	3			3			3		
Finsolv TN	3			3			3		
MOS 70	6			6			6		
Germaben II	0.8			0.8			0.8		
PMCX	10			-			-		
P1789	-			3			-		
B-3	-			-			2		
B)Carbopol 940	0.3			0.3			0.3		
PG	5			5			5		
轉速(rpm)	200	800	1600	200	800	1600	200	800	1600
粒徑(d0.5)	4.333	2.571	1.77	3.147	2.072	1.789	2.869	2.419	1.832
Span	1.486	1.203	0.695	1.670	0.771	0.768	1.342	1.717	0.722
安定性(天)	60	100	240	60	100	210	60	100	210

4-4 乳化過程之添加順序對乳化製品安定性之影響

巨乳化(Macroemulsion)是非自發性的分散系統，在熱力學上是不安定的[37-38]，其產品一般則簡單以乳液或乳霜稱之。而乳化溫度、

機械力、配方組成、以及添加順序都會影響乳化製品的安定性 [39-40]。因此本章節將探討不同乳化順序對於防曬產品的影響，並以表 4-10(配方 21)之組成成分依照圖 3-3 之 a~g 法之添加順序進行乳化，所得之各個乳化產品之物理性質經測定後列如表 4-10 所示。由表 4-10 中得知乳化球粒徑之大小 $d(0.5)$ 最小的是 $1.574\mu\text{m}$ (d 法)，最大的是 2.565 (e 法)。黏度的部分也沒有很大的改變，最大的是 35000cps (d 法及 g 法)最小為 29750 cps (f 法)。而電導度值的部份以 f 法($627\mu\text{S/cm}$)及 g 法($1176\mu\text{S/cm}$)變異性較大。從以上結果得知，不同的添加方法對安定性沒有太大的差異但 SPF 有效性以 d 法為最高。但由於考慮 d 法所製得之產品其粒徑與 Span 值最低，且在乳化過程操作較易控制，因此我們最後選用 d 法作為乳化添加法。

表 4-10 乳化之添加順序不同對防曬產品之物性性質影響

添加方法	產品加速老化	SPF 值	粒徑 (d0.5) μm	Span 值	電導度值 $\mu\text{S/cm}$	黏度值 cps (rpm=12)	安定性 (days)
a	加速老化前	13.62	1.912	0.718	989	31000	240
	加速老化 60 天		3.590	4.297	-	39000	-
b	加速老化前	14.61	1.848	0.843	981	30250	同上
	加速老化 60 天		3.172	3.746	-	37650	-
c	加速老化前	15.82	2.17	0.499	907	33000	同上
	加速老化 60 天		3.815	3.150	-	32250	-
d	加速老化前	16.72	1.574	0.363	920	30000	同上
	加速老化 60 天		3.196	2.377	-	30600	-
e	加速老化前	13.12	2.565	0.692	861	33000	同上
	加速老化 60 天		4.651	3.174	-	33750	-
f	加速老化前	13.07	2.431	0.42	627	29750	同上
	加速老化 60 天		8.166	1.558	-	21000	-
g	加速老化前	13.41	2.118	0.644	1176	35000	同上
	加速老化 60 天		3.655	5.838	-	34750	-

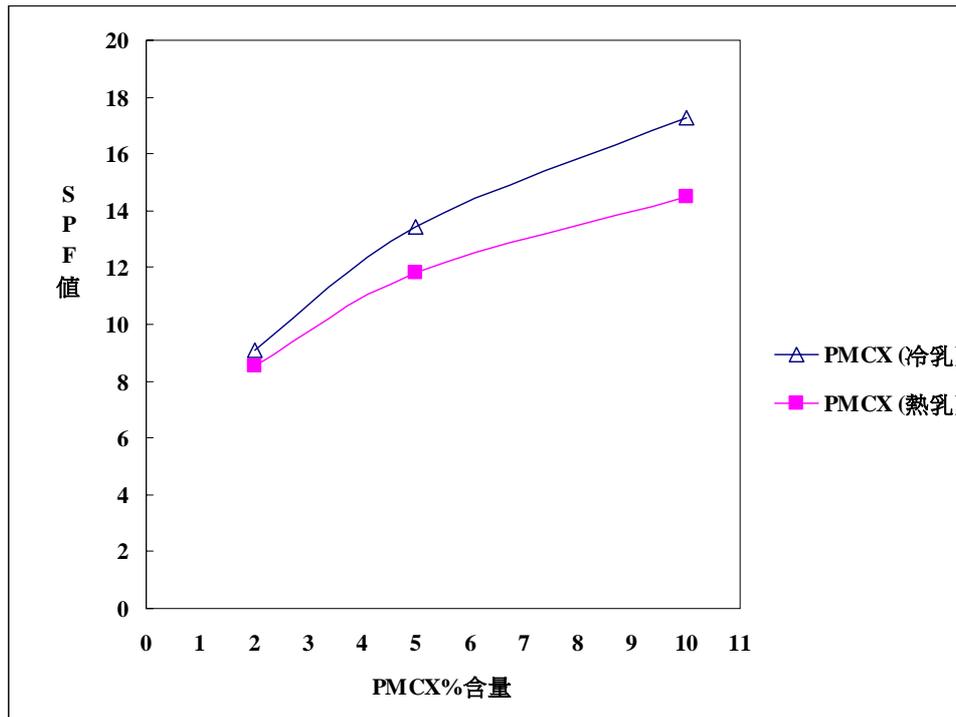
4-5 冷、熱乳化對防曬產品安定性與有效性之影響

防曬成分是一光敏感物質，易發生光分解(Photodegradation)現象，如 PMCX 之光分解以及熱分解(Thermaldegradation)已被發表 [41]，但是對 SPF 有效性造成之實際影響則尚未發現有相關報告。本章節以配方 21 為代表，進行冷乳化及熱乳化實驗，所得之乳化製品經測定後，其物性差異得如表 4-11 所示。發現雖然粒徑大小及粒徑

分布範圍隨著加速老化時間而變化，然而其安定性均約達 240 天。其 SPF 有效性隨 PMCX 之含量變化如圖 4-23。結果顯示，熱乳化時所得到之防曬產品其 SPF 較冷乳化者低。因此，在調製的過程中當需要調製含 PMCX 之防曬產品時，選擇冷製方式進行調製以提高 SPF 值，並且節省調製所需時間及能源的使用。但如果防曬產品必要添加 P1789 及 B-3 等難溶性之防曬成分時，則以熱製方式進行乳化。

表 4-11 配方 21(含 10%PMCX)乳化之溫度變化對防曬產品之物性及有效性之影響

物 性 乳 化 產 品	乳 化 溫 度		乳 化 溫 度	
	冷 乳 化 (26°C)		熱 乳 化 (70°C)	
	室 溫	45°C 加 速 老 化 60 天	室 溫	45°C 加 速 老 化 60 天
粒徑 D(0.5) μm	1.912	0.756	0.816	1.130
Span 值	0.718	4.409	2.365	0.36
黏度值 cps(12rpm)	31000	27250	37000	37000
SPF 值	17.25	9.52	14.51	4.82
安定性(天)	240	-	240	-



4-25 冷、熱乳化方式對 SPF 值的影響

4-6 防曬成分種類及濃度對防曬化粧品之安定性及有效性影響

眾所皆知，防曬成分的種類及濃度均會影響防曬化粧品之 SPF 有效性，但是對每一防曬成分之濃度與安定性及 SPF 值之間的相互關係以及混合成分對產品安定性影響，被發表的相當少，因此本實驗分別將個別的 PMCX : 2%、5%、10%，P1789 : 1%、2%、3%， B-3 : 0.5%、1%、2% 以及 TiO₂ : 2%、4%、10%等不同之濃度添加進基礎乳液(配方 17)外，另一方面，也混合兩種或兩種以上防曬成分在化粧品中，並探討分別探討他們對防曬化粧品的安定性與 SPF 值有效性。

4-6-1 (a) 個別單一防曬成分對 SPF 及 PA 之有效性與安定性的影響

表 4-12 為單一防曬成分之不同濃度添加，所獲得之防曬霜(配方 21、24、27、29~37)經安定性及有效性測定後所得結果，顯示在安定性方面，除了配方 37 較差外其他的配方都約達 210 天的安定性；在有效性方面，10% PMCX 之 SPF 為 17.25，PA*、3% P1789 之 SPF 為 7.71，PA*****、2% B-3 之 SPF 為 12.56，PA**。

若將表 4-13 之濃度與 SPF 測定值繪成濃度-SPF 之相關性得如圖 4-26，從圖可知單一化學性防曬成分添加得到較佳的線性關係，其 r 值分別如下：含 PMCX 成分者，其 $r=0.9833$ ， $m=0.9935$ 、含 P1789 成分者 $r=0.9867$ ， $m=2.465$ ，含 B-3 成分者其 $r=0.9999$ ， $m=3.1929$ ，而含 TiO_2 成分者之 r 值最低為 0.8466， $m=0.3417$ ，均比化學性成分低可能是由於其為非吸收性緣故，亦即較不符合比爾吸收定律。另從斜率之大小可知， TiO_2 之 m 值最低，亦即其濃度變化對 SPF 之影響較小而 B-3 有最大的斜率值，表示低含量的 B-3 就能有高的 SPF 值，但是 B-3 受限於結晶性的問題，其最大添加量只能到 2%。相信若能再繼續克服其結晶性質應該可以再提高防曬係數。

另外從此一濃度-SPF 線性圖亦可得知當每種防曬成分同為 2% 濃度時 SPF 值之貢獻大小順序為 $PMCX > B-3 > P1789 > TiO_2$ 。

表 4-12 單一防曬成分防曬產品之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 值	安定性(天)
2 : 0 : 0 : 0 (配方 29)	*	9.09	210
5 : 0 : 0 : 0 (配方 30)	*	13.45	同上
10 : 0 : 0 : 0 (配方 21)	*	17.25	同上
0 : 1 : 0 : 0 (配方 31)	*****	2.78	同上
0 : 2 : 0 : 0 (配方 32)	*****	4.54	同上
0 : 3 : 0 : 0 (配方 24)	*****	7.71	同上
0 : 0 : 0.5 : 0 (配方 33)	**	3.45	同上
0 : 0 : 1 : 0 (配方 34)	**	5.00	同上
0 : 0 : 2 : 0 (配方 27)	**	12.56	同上
0 : 0 : 0 : 2 (配方 35)	**	2.78	同上
0 : 0 : 0 : 4 (配方 36)	***	5.20	同上
0 : 0 : 0 : 10 (配方 37)	***	6.01	80

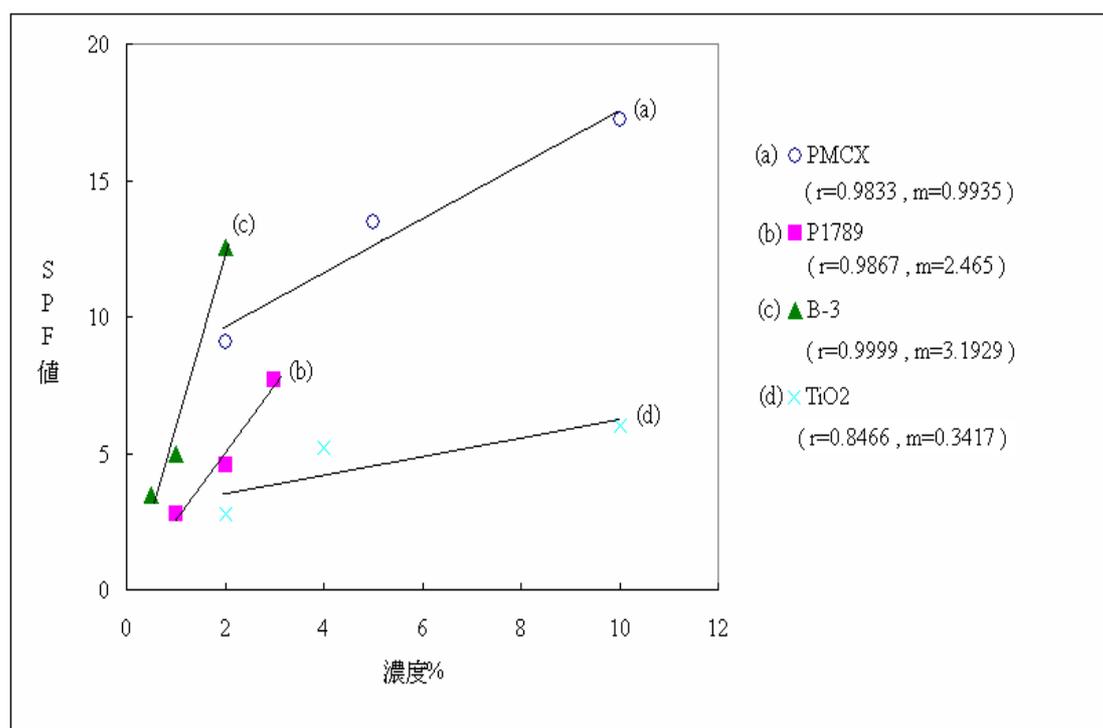


圖 4-26 單一防曬劑添加於產品中所測得的 SPF 值

4-6-2 兩種防曬成分對 SPF 及 PA 有效性與安定性之影響

4-6-2 (a)PMCX+P1789

由於寬光譜防護的考慮，取 PMCX 及 P1789 之兩種防曬成分進行混合添加，其所得配方之安定性與有效性如表 4-13。由 SPF 值結果顯示，混合添加所得的 SPF 值均高於單一添加者，亦即兩種成分之添加對 SPF 具有加乘性的影響。例如配方 40，當 10%PMCX 與 3%P1789 實際混合添加時，所得的實際 SPF 值為 31.85，而直接從表 4-12 所得的計算值則為 24.96，多出 27.6%；另配方 38(含 2%PMCX+1%P1789)，也有相同趨勢所得的，其實際混合添加之 SPF 實測值為 17.16，但從表 4-12 的計算值只有 12.86，多出 33.4%，很明顯地混合添加有提高 SPF 值之效益。另外我們發現單一高濃度的添加所得的 SPF 值會低於低濃度的混合添加，例如 10% PMCX(配方 21)單一添加時，從表 4-12 之只得 17.25 的實測值；但若以較低濃度之 5% PMCX+2%P1789 (配方 39)混合添加時，所得的實際 SPF 值就已達 21.2。另一相同的例子，高濃度 3%P1789 單一添加(配方 24)，所得實測值為 7.71，若以低濃度的 2%PMCX+1%P1789 混合添加(如配方 38)可得 SPF17.16 的實測值。另繪圖 4-30 之濃度-SPF 之線性關係圖，得知二種混合添加的 r 值為 0.9993 相近於單一個別添加的情況。

表 4-13 PMCX 及 P1789 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
2 : 1 (配方 38)	**	17.16	12.86	180
5 : 2 (配方 39)	***	21.2	18.25	同上
10 : 3 (配方 40)	***	31.85	24.96	同上

備註：a 表示實際混合添加後所得之實測值，b 表示該值是將單一添加之實測值總和計算而得

4-6-2 (b) PMCX+TiO₂

從表 4-14 得知，PMCX 及 TiO₂ 混合添加後之實測值與計算值相差不大，亦即 PMCX 及 TiO₂ 混合時，對 SPF 並沒有加乘作用的影響，且 PA 值為 “*”，顯示較低的 UVA 防護。而從圖 4-27(a)及圖 4-28(a)之 SPF-濃度之關係圖得知，當固定 TiO₂ 濃度改變 PMCX 濃度時，則得到較接近線性的關係(r=0.9975)，但是當固定 PMCX 含量改變 TiO₂ 濃度時，r 值=0.9505。

表 4-14 PMCX 及 TiO₂ 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
10 : 0 : 0 : 2 (配方 41)	*	20.09	20.03	180 天
10 : 0 : 0 : 4 (配方 42)	*	24.38	22.45	同上
10 : 0 : 0 : 6 (配方 43)	*	24.85	23.26	同上
2 : 0 : 0 : 4 (配方 44)	*	15.5	14.29	同上
5 : 0 : 0 : 4 (配方 45)	*	18.4	18.65	同上
10 : 0 : 0 : 4 (配方 42)	*	24.8	22.45	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

4-6-2 (c) P1789+TiO₂

從表 4-15 之結果顯示與表 4-14 有相同的趨勢，SPF 實測值計算值亦相差不大，因此 P1789 及 TiO₂ 混合添加對 SPF 並沒有加乘作用的影響，但由於 P1789 的存在使得 PA 顯示 ”*****”，具高 UVA 防護效果。而從圖 4-27(b)及圖 4-28(b)之 SPF-濃度之關係圖得知，當固定 TiO₂ 濃度條件時，其 SPF-濃度之關係之 r 值=0.9833，而固定 P1789 濃度之條件時之 r 值=0.9931。

表 4-15 P1789 及 TiO₂ 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
0 : 3 : 0 : 2 (配方 46)	*****	8	10.49	180 天
0 : 3 : 0 : 4 (配方 47)	*****	11.06	12.91	同上
0 : 3 : 0 : 6 (配方 48)	*****	13.08	13.72	同上
0 : 1 : 0 : 4 (配方 49)	*****	7.13	8.97	同上
0 : 2 : 0 : 4 (配方 50)	*****	11.00	13.43	同上
0 : 3 : 0 : 4 (配方 47)	*****	13.10	12.91	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

4-6-2 (d) B-3+TiO₂

表 4-16 也與表 4-15、4-14 有相同的趨勢，即 B-3 及 TiO₂ 混合添加對 SPF 也沒有加乘作用的影響，而 PA 具 ”**”的 UVA 防護效果，明顯的較 P1789 差，但對 SPF 值的貢獻則較 P1789 佳。而從圖 4-27(c)及圖 4-28(c)之 SPF-濃度之關係圖比較得知，固定 TiO₂ 濃度其 SPF-濃度之 r 值=0.990，而固定 B-3 濃度之條件時 r 值=0.9969。

從以上二種含 TiO_2 之混合添加之結果發現，當固定 TiO_2 濃度而改變化學性成分含量之條件，其 SPF-濃度之線性有較大的斜率，在 1.17 以上，然而當固定化學性成分含量而改變 TiO_2 濃度之條件其 SPF-濃度之線性則呈現較小的斜率值 m 在 1.27 以下。

表 4-16 B-3 及 TiO_2 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO_2	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
0 : 0 : 2 : 2 (配方 51)	**	15.73	15.34	180
0 : 0 : 2 : 4 (配方 52)	**	17.32	17.76	同上
0 : 0 : 2 : 6 (配方 53)	**	18.53	18.57	同上
0 : 0 : 0.5 : 4 (配方 54)	**	10.84	8.65	同上
0 : 0 : 1 : 4 (配方 55)	**	11.72	10.2	同上
0 : 0 : 2 : 4 (配方 52)	**	15.73	17.76	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

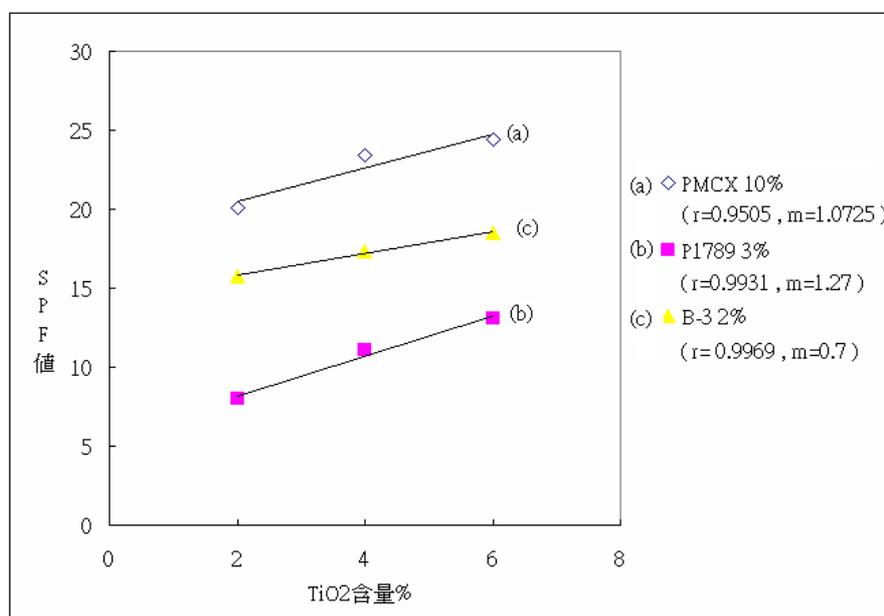


圖 4-27 固定化學性防晒成份之含量而改變 TiO_2 濃度之

SPF-濃度關係圖(a)為 10%PMCX+ TiO_2 (b)為

3%P1789+ TiO_2 (c)為 2%B-3 + TiO_2

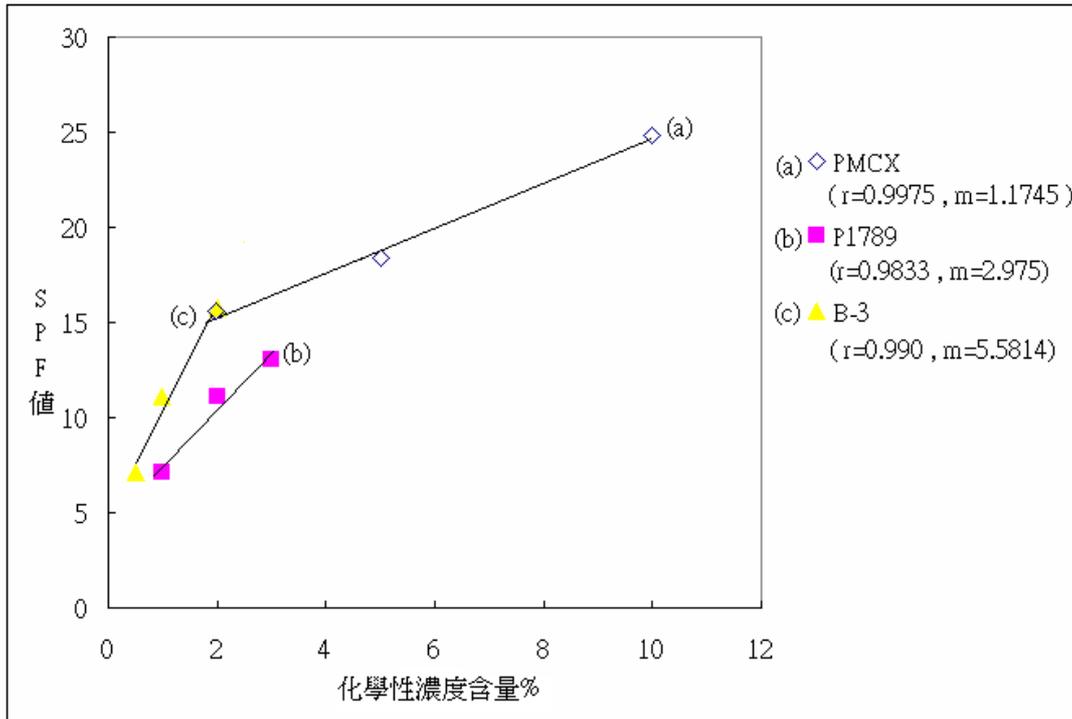


圖 4-28 固定 TiO_2 含量而改變每一化學性防晒成分濃度之 SPF-濃度關係圖(a)為 $\text{PMCX}+4\%\text{TiO}_2$ (b)為 $\text{P1789}+4\%\text{TiO}_2$ (c)為 $\text{B-3}+4\%\text{TiO}_2$

4-6-3 三種防晒成分對 SPF 及 PA 有效性與安定性之影響

4-6-3 (a) $\text{PMCX}+\text{P1789}+\text{B-3}$

$\text{PMCX}+\text{P1789}+\text{B-3}$ 之防晒成分混合添加含三種化學性防晒成分之配方所得的有效性如表 4-17 所示，發現與表 4-13 兩種混合之結果一致，也具有 SPF 之加乘效果。例如從表 4-17 中三種單一防晒成分總 SPF 值之計算值應為 16.31、23.25、33.19 (分別從低濃度到高濃度添加)，但經過實際之添加後所測定之 SPF 結果如表 4-17，分別為 26.22、35.79、47.22 將此實際測定值與計算值比較之，發現實際測定

值比原計算值多出 60.76%、53.94%、42.27%，推測此增加值是由於防曬成分之分子與分子之間的交互作用的關係，而導致 SPF 值的提高。

圖 4-30 是彙整僅含化學性防曬成分配方之 SPF-濃度之線性圖。

圖 4-30(d)及 4-30(e)之線性顯示 B-3 之加乘作用外，亦得知多種成分混合添加，只要在低濃度其 SPF 值就能符合或達到較高的期望值；例如當 10% PMCX 單一添加時，實際值為 17.25，而若以兩種混合添加如配方 39 (5% PMCX+2% P1789)，其 SPF 實測值達 21.2，進一步的以三種混合添加如配方 56 (2% PMCX+1% P1789 + 0.5% B-3)，在此低濃度 SPF 值就已達 26.22。

表 4-17 PMCX+P1789+ B-3 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
2 : 1 : 0.5 (配方 56)	**	26.22	16.31	180
5 : 2 : 1 (配方 57)	***	35.79	23.25	同上
10 : 3 : 2 (配方 58)	***	47.22	33.19	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

4-6-3 (b) PMCX+P1789+TiO₂

表 4-18 為 PMCX+P1789+TiO₂ 混合添加之防曬配方組成之有效性與安定性。表 4-18 之結果得知安定性約達 180 天。在有效性方面，三種混合添加時，對 SPF 亦具加乘性，例如配方 59 顯示其 SPF 估算

值為 18.06 而實際添加時其 SPF 值為 23.63，提高為 30.8%。配方 60 及 61 亦具有相似加乘作用。另在中濃度及高濃度時，PA 均顯示 ”**** ” 高的 UVA 防曬效果。由圖 4-29 之濃度-SPF 之關係，顯示三種之添加時(固定 TiO₂ 濃度)，其 r 值為 0.9573。

表 4-18 PMCX+P1789+ TiO₂ 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
2 : 1 : 0 : 4 (配方 59)	***	23.63	18.06	180
5 : 2 : 0 : 4 (配方 60)	****	27.8	23.45	同上
10 : 3 : 0 : 4 (配方 61)	****	56.82	30.16	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

4-6-3 (c) PMCX+ B-3+TiO₂

配方 62 顯示其 SPF 計算值為 17.74，而實際添加時其 SPF 實測值為 20.73 提高 16.9%。將表 4-19 繪製成圖 4-29 濃度-SPF 之關係，其 r 值分別 0.9573(PMCX+P1789+TiO₂)、0.9292(PMCX+B-3+TiO₂)，遠低於圖 4-30 兩種成分添加之 r 值，可能因為三種成分添加時有更複雜的分子間之作用力產生。

圖 4-31 是彙整含 TiO₂ 配方之濃度-SPF 之線性圖，依此圖顯示 B-3 有加乘作用，如圖 4-31(b)是 PMCX +TiO₂ 之線性，而圖 4-31(f)是 PMCX +B-3+TiO₂ 之線性，很明顯的由於 B-3 的添加而提高了配方

的 SPF 值；另外圖 4-31(e)是 PMCX+P1789+TiO₂ 而圖 4-31(g)是 PMCX+P1789+B-3+TiO₂之線性，仍然由於 B-3 的添加，使得配方的 SPF 值提高，因此同濃度時，越多種防曬劑的混合將會有越佳的 SPF 有效性。

表 4-19 PMCX+ B-3+TiO₂ 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
2 : 0 : 0.5 : 4 (配方 62)	*	20.73	17.74	180
5 : 0 : 1 : 4 (配方 63)	*	28.78	23.65	同上
10 : 0 : 2 : 4 (配方 64)	**	32.22	30.68	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

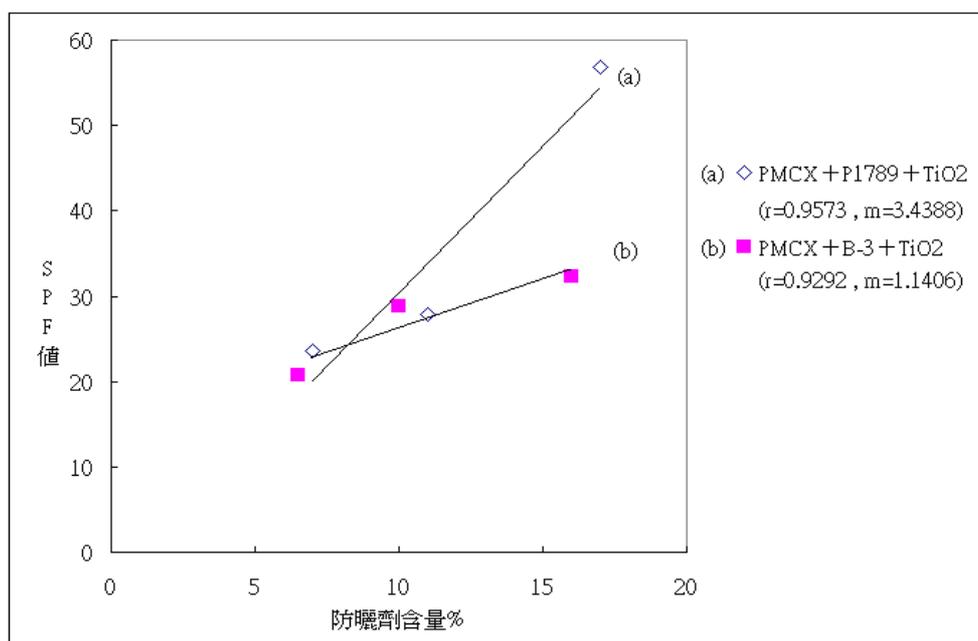


圖 4-29 (a)為 PMCX+ P1789 +TiO₂ (b)為 PMCX+B-3+TiO₂

SPF-濃度之關係圖

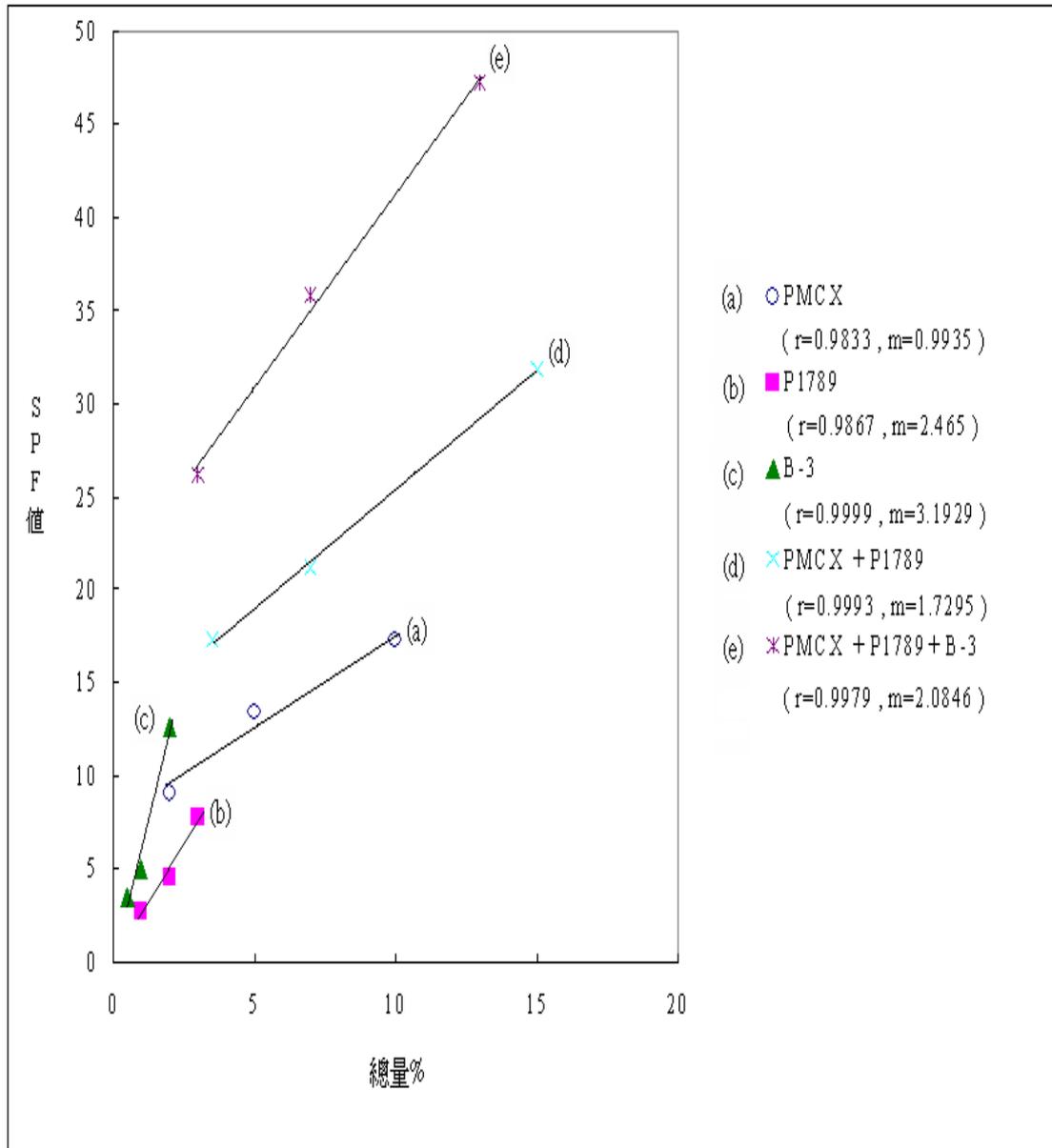


圖 4-30 (a)單一 PMCX (b)單一 P1789 (c)單一 B-3 (d)PMCX+ P1789

(e)PMCX+ P1789+B-3 之 SPF-濃度之關係圖

4-6-4 四種防曬成分對 SPF 及 PA 之有效性與安定性的影響

PMCX+P1789+ B-3+TiO₂ 四種成分混合之同時添加之防曬品(配方 65~67)經測定後所得之安定性及有效性列於表 4-20。由表 4-20 得

知其安定性亦約達 180 天。並得知四種混合防曬添加比單一添加、兩種添加或三種添加，更具有 SPF 加乘性之作用，例如配方 65、66、67 其 SPF 值計算值分別為 21.51、28.45、42.72 而實際添加所測得之 SPF 值實測值分別為 34.36、60.2、75.25 其比計算值分別高出 59.74%、111.60%、76.15%。從圖 4-31 濃度-SPF 之關係知四種混合添加的之 r 值最低為 0.9211，而三種混合添加之 r 值(0.9573 及 0.9292)也不高，亦即較沒有線性關係，雖然如此，四種防曬劑混合添加將比單一添加、兩種混合添加或三種添加能提供高 SPF 值以及寬光譜之保護仍然值得參考。

表 4-20 PMCX+P1789+ B-3+TiO₂ 混合添加之有效性與安定性

防曬劑比例 PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂	PA 值	SPF 實測值 ^a	SPF 計算值 ^b	安定性(天)
2 : 1 : 0.5 : 4 (配方 65)	***	34.36	21.51	180
5 : 2 : 1 : 4 (配方 66)	***	60.2	28.45	同上
10 : 3 : 2 : 4 (配方 67)	****	69.08	42.72	同上

備註：符號 a 及 b 與表 4-13 相同

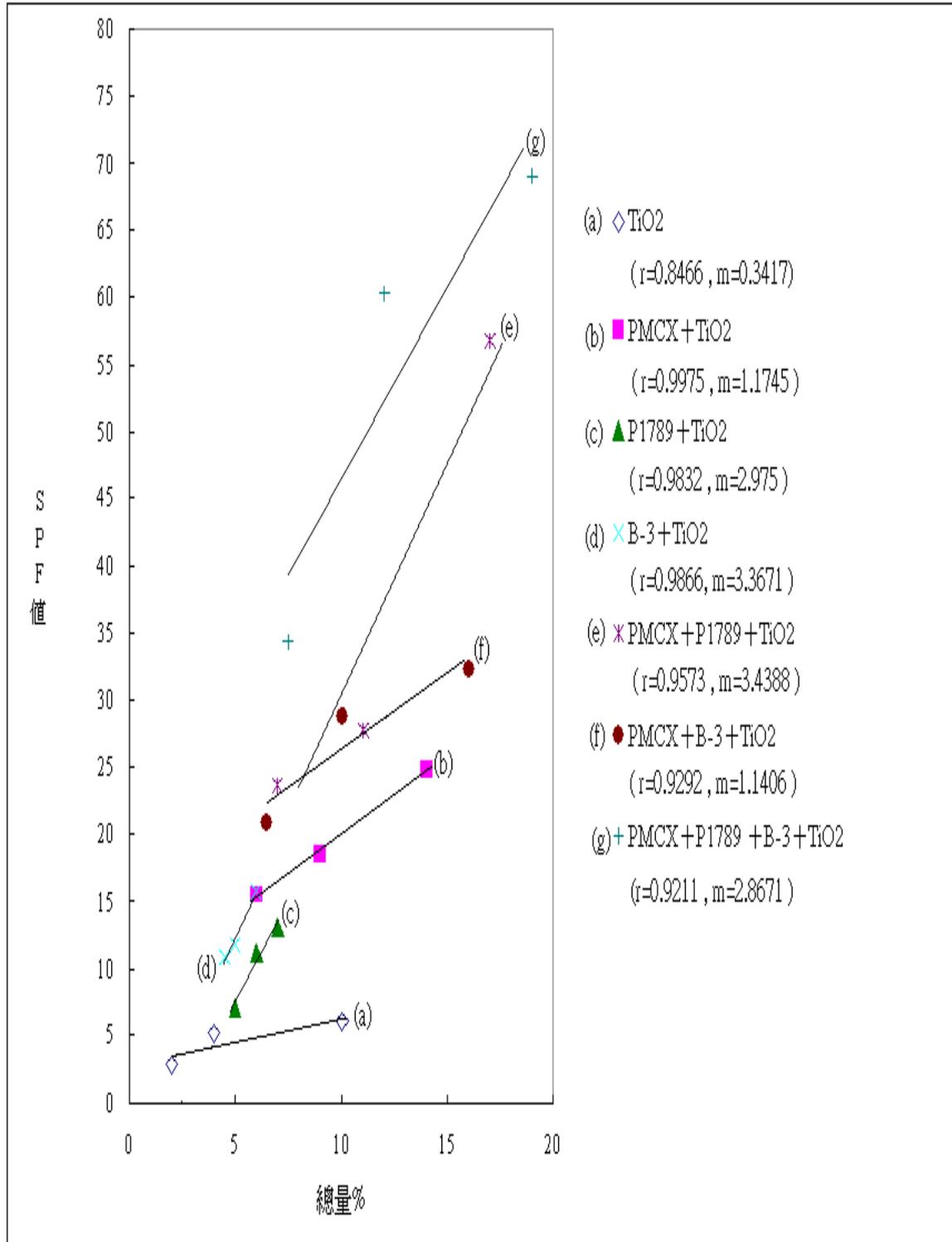


圖 4-31 (a) 單一 TiO₂(b) PMCX+4%TiO₂ (c) P1789+4%TiO₂ (d)B-3+4%TiO₂(e)PMCX+ P1789 +4%TiO₂(f)PMCX+B-3 +4%TiO₂ (g)PMCX+ P1789+B-3+4%TiO₂ 之 SPF-濃度之關係圖

綜合表 4-12 到表 4-20，單一添加及混合添加的有效性與安定性之結果比較，得到以下幾個 SPF 有效性及物性的重點結論：

(一)防曬劑之混合添加 SPF 值可隨著不同種類及含量的應用而不同，單一添加之最高 SPF 可達 17.25，混合添加者最高 SPF 則可達 75.25 之多。

(二)濃度-SPF 之關係以圖 4-26(單一添加，但除 TiO_2 外)、圖 4-28(兩種添加，但固定 TiO_2 濃度改變防曬成分含量)及圖 4-30(含二種或三種化學性防曬成分添加)所得的 r 值(均在 0.9833 以上)較高於其他條件的添加。此一現象顯示化學防曬成分之添加不論單一或兩種或三種，其濃度-SPF 之關係會較接近線性(均在 0.9833 以上)，而若含有 TiO_2 之防曬成分，則僅兩種成分添加之條件時，其濃度-SPF 才會較接近線性關係，其他含 TiO_2 之條件的 r 值則都低於 0.9573 以下，亦即較沒有線性關係。

(三)當二種化學性或三種化學性混合時，其 SPF 實測值均高於計算值，因此有加乘效果。若 TiO_2 及化學性同時混合添加時，二種混合添加的情況則沒有加乘效果，但三種混合及四種混合都呈現加乘結果。此一現象似乎顯示物理性成分與化學性成分較沒有分子間之作用，因此沒有加乘效果；而兩種或兩種以上之化學性防曬成分共同存在時，較會有分子間之相互作用力，因此有明顯的

SPF 加乘效果。

(四)由於防曬成分的適當組合會有 SPF 加乘作用，因此當配方期望達成較高的 SPF 時，可以較低濃度的混合添加的方式達成。例如在僅含化學性防曬成分的添加情況(如圖 4-30) 所示，若以高濃度單一 10% PMCX 添加時，SPF 為 17.25，但以 5% PMCX 及 2% P1789 混合添加取代時，SPF 可達 21.2，再進一步添加 1% B-3 時，其 SPF 值可達 35.79。而以中濃度單一 5%PMCX 添加時，SPF 值僅 13.45，以 2%PMCX 及 1% P1789 混合添加取代時，SPF 可達 17.16，再進一步添加 0.5% B-3 時，其 SPF 值可達 26.22。另外在含 TiO₂ 的添加情況(如圖 4-31)，SPF 值增加趨勢與圖 4-30 相似，當高濃度單一 10%PMCX 添加時 SPF 為 17.25，若以 2%PMCX + 4%TiO₂ 混合添加取代時，SPF 達 15.5；以 2%PMCX+1%P1789 +4%TiO₂ 時，其 SPF 值可達 23.63；四種混合添加 2%PMCX+1%P1789+0.5%B-3+4%TiO₂ 其 SPF 值可達 34.36。因此選擇多種混合添加可降低防曬劑的使用量。

(五)在本實驗系統中，兩種混合添加之配方其 SPF 均低於 25，因此若欲調製 SPF25 以上之防曬化粧品，以三種成分以上之添加較能夠達到低用量、低刺激及低成本，如配方 60(SPF27.8)、配方 65(SPF34.36)、及配方 66(SPF60.2)。

4-7 市售防曬產品之安定性及物性評估

本實驗挑選七種目前市面暢銷的防曬產品作為評估之實驗對照組，其中包含國外知名的專櫃品牌與開架式的防曬用品，希望透過加速老化、黏度測試、 $T_{3\%}$ 、電導值、SPF 值、雷射粒徑等，物性評估，以了解經由本實驗室所研發出的配方是否能與市售產品相互評比。並且藉由評估市售產品來分析品牌標示的正確性！此將七種不同防曬產品分別以 A、B、C、D、E、F、G 符號代表之。產品之標示資料歸納如表 4-21 所示。SPF 值範圍從 15~50，A 產品總防曬含量為 17% 共添加四種防曬劑、B 產品總防曬含量為 14.06%共添加二種防曬劑、C 產品總防曬含量為 23%共添加二種防曬劑、D 產品總防曬含量為 27.09%共添加六種防曬劑、E 產品總防曬含量為 11.2%共添加二種防曬劑、F 產品總防曬含量為 26.96%共添加二種防曬劑、G 產品總防曬含量為 8.50%為單一防曬劑添加。產品 G 所標示之最高保存期限為五年；其他產品最高保存期限為三年。

表 4-21 不同市售防曬產品之標示

購買日期皆為 2006/6/4

	主要防曬成分	標示之 SPF 值	PA 值	製造期	保存期限	實測 SPF 值
產品 A	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE 7.5% OCTYL SALICYLATE 5.0% TITANIUM DIOXIDE 2.5% BENZOPHENONE-3 2.0%	15	-	-	3 年	10.07
產品 B	2-ETHYLHEXYL-4-METHOXYCINNAMATE 3.0% ZINC OXIDE 11.06%	28	PA**	2005.4	3 年	15.06
產品 C	ZINC OXIDE 19.2% TITANIUM DIOXIDE 3.8%	30	PA**	2005.2	3 年	13.09
產品 D	ETHYLHEXYL P- METHOXYCINNAMATE 7.3875% HOMOSALATE 7% ETHYLHEXYL SALICYLATE 5% OXYBENZONE 3% BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE 2.7% PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID 2%	30	PA**	2006.2	3 年	16.87
產品 E	OCTYL METHOXYCINNAMATE 8.50% BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE 2.70%	50	PA***	2005.2	3 年	18.16
產品 F	ZINC OXIDE 17.46% ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE 9.5%	50	PA***	2006.2	3 年	11.04
產品 G	OCTYL METHOXYCINNAMATE 8.50%	30	PA**	2006.4	5 年	25.13

4-7-1 市售防曬產品之目測安定性評估

$T_{3\%}$ 曲線圖所代表的是巨觀上能以目視判測項分離時所產生的油層或水層達總體積之 3% 所需時間 T , $T_{3\%}$ 越大表示產品越安定。圖 4-33 則為市售產品置於室溫下之情形，其中 E 產品購進時就已發生相分離。而圖 4-34 中可清楚的看到 D、E 產品經 45°C 加速老化後產品變色的情況發生主要是因為產品配方中添加 Butyl methoxy Dibenzoyl – methane，容易因受熱而使產品發生變色(微黃)。



圖 4-32 為市售產品於室溫下儲存時之情形



圖 4-33 為市售產品經 45°C 加速老化 30 天相分離情形

由圖 4-34 $T_{3\%}$ 曲線圖顯示 E 產品的品質最差，產品於購入開瓶時，就已發現油水兩相分離，隨著時間的增加，相分離層(上層)體積快速增加，於第 14 天時達到最大。產品 B、C 約 3 天，而產品 D、F 約 7 天達到 $T_{3\%}$ 這些都屬於不安定現象，但其中 D 產品呈現特殊的安定性，即第七天後發現相分離層消失，而重新得到安定的產品。僅有

A、G 產品可維持較佳的安定性，在 28 天內未發生相分離。以 $T_{3\%}$ 作為安定性評估是相當快速且方便的方法，能確實反應產品內部乳化結構之強度。

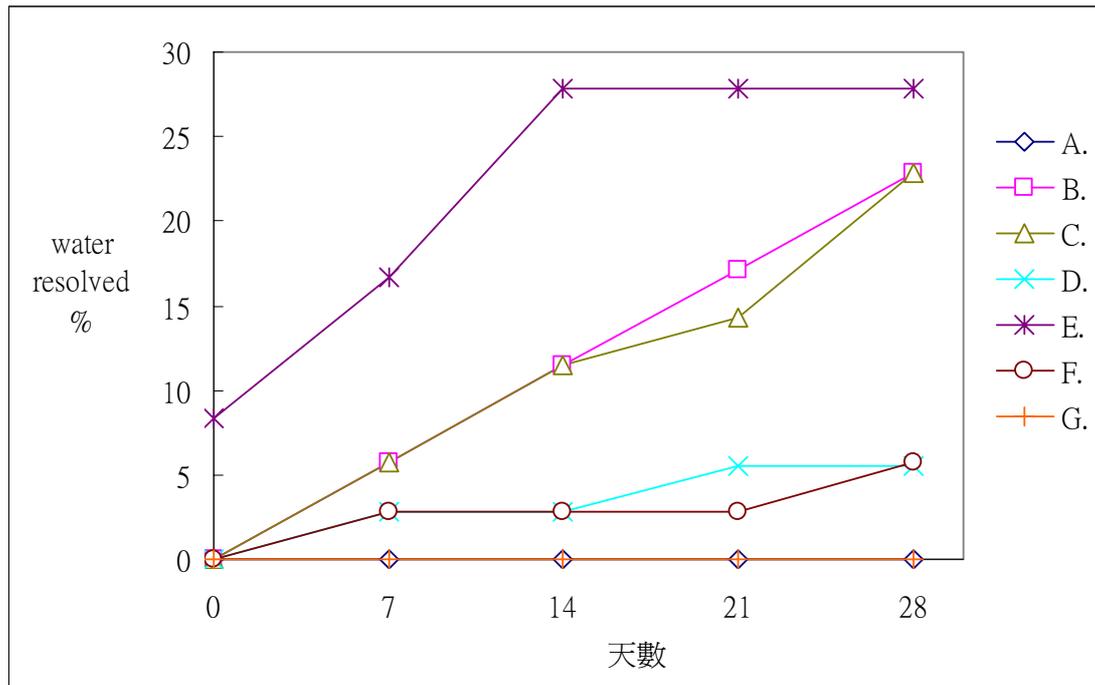


圖 4-34 A-G 產品經 45°C 加速老化後之 $T_{3\%}$ 曲線圖

4-7-2 市售防曬產品之流變性評估

本實驗希望藉著流變性質改變來觀察產品的流變性質與稠度安定性。圖 4-35 是個別市售產品的黏度隨著剪切速度的變化情形，得知黏度隨著減切速率而降低，表示該產品符合一般乳液的流體性質（切變減稀），有利於塗抹性及增加觸感。由圖 4-36 結果顯示幾乎所有產品在經過 45°C 加速老化七天後其黏度皆降低。不一樣的產品呈現

不同的稠度安定性，其中產品 D 由於成功的轉相發生(由導電度測定得知)，使其重新獲得高度的稠度安定性。產品 A 及 B 與 G 的稠度安定性是較好的，其 η_t/η_0 於加速老化 28 天仍維持在約 0.45 以上，預期產品 B 應有與產品 G 有相當的安定性，然而它僅加速老化 1 天就發生相離，可能由於粒徑分佈較大而導致不安定性。而產品 E 的稠度安定性最低，因為產品於加速老化前就已相分離。產品 C 及 F 有大幅的稠度下降也沒有發生相轉換，所以呈現快速的相分離。綜合而言，從黏度經時落差預測安定性時須同時配合導電度變化與粒徑安定性才可較正確地預測產品的安定性。

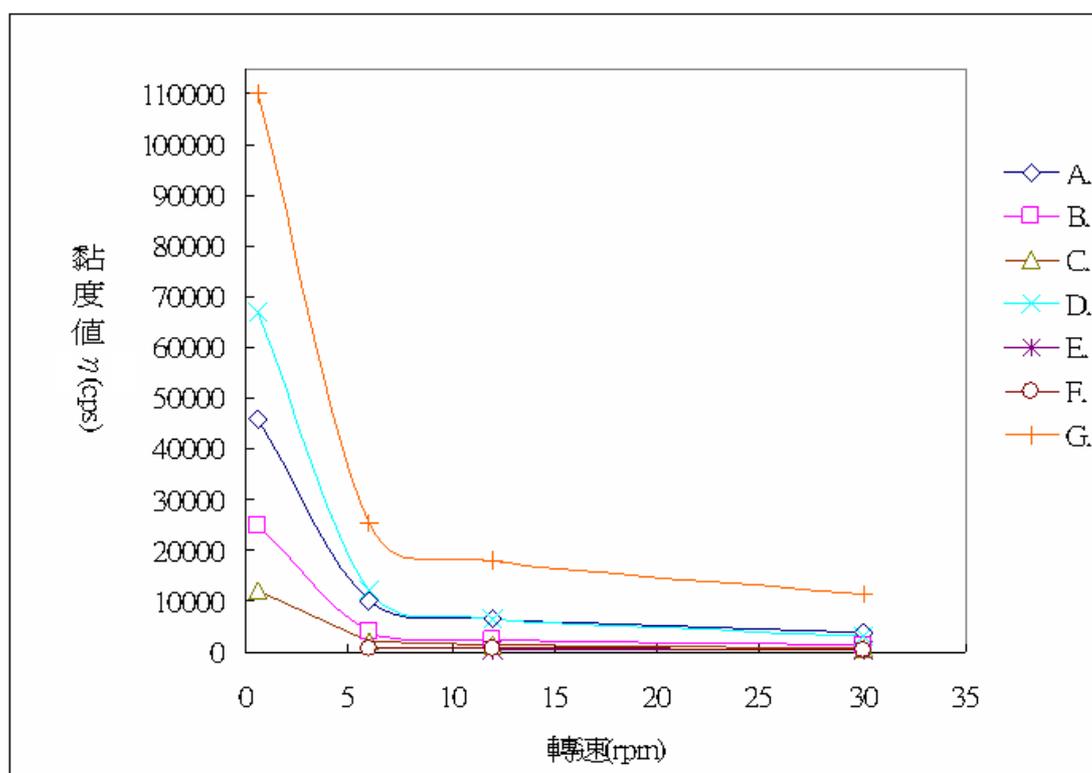


圖 4-35 A-G 產品室溫下於室溫下儲存時之流體變化

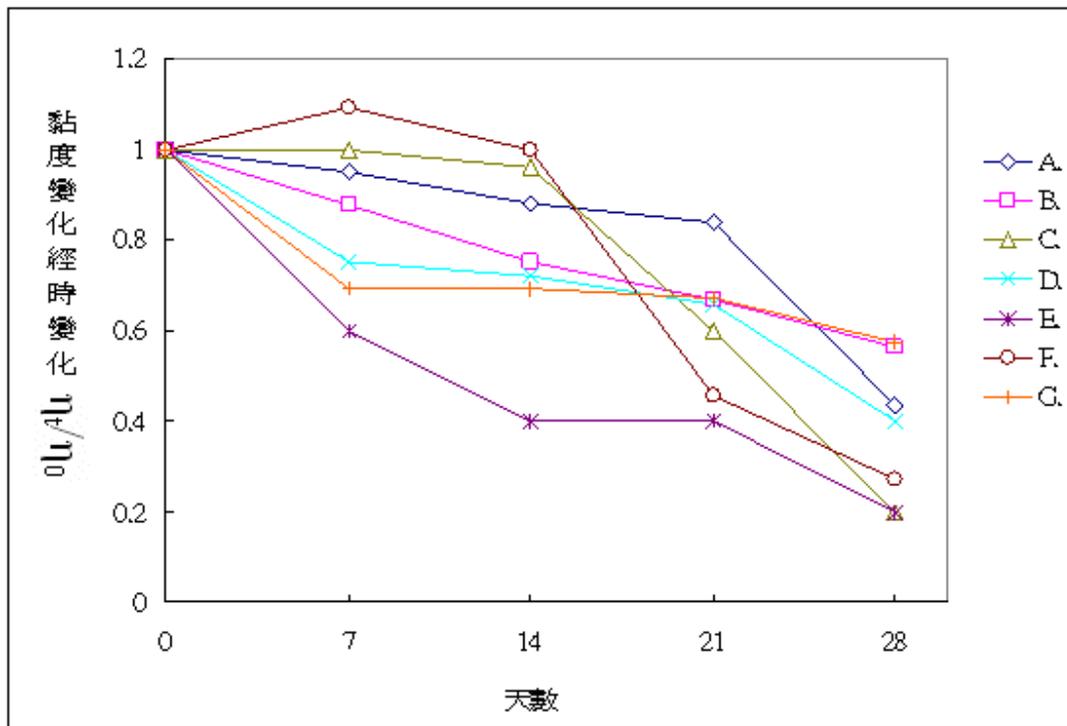


圖 4-36 A-G 產品黏度於 45°C 加速老化後之黏度經時變化

4-7-3 市售防曬產品之導電度評估

在表 4-22 中發現 D 產品之電導值明顯有極大的差異性，從 1320 μ S/cm 改變到 2.04 μ S/cm，而且產品在加速老化七天後外觀發生短暫的相分離，但在加速老化 28 天後其相分離情形消失，推測此產品可能因放置 45°C 加速老化期間發生相轉變，其劑型由原先 O/W 型態轉變成 W/O 型態，(稱之為轉相)。成功的轉相有助於乳化系統的安定性[42]，因此得到較大的安定性(約達 120 天)。A、G 產品之安定性最大，由於 A 及 G 產品於加速老化時導電度維持不變(沒有相轉變)但有最少的稠度與粒徑變化(參考 4-36 及圖 4-37)，而於 365 天加速化

後產品仍然沒有相分離發生，也是所有產品中最安定的。其它 B、C、E、F 產品，導電度維持不變，但粒徑及稠度變化大，產品發生 $T_{3\%}$ 時間均很短，分別為一天、一天、零天、及七天。亦即產品非常快速的發生巨觀的相分離現象。綜合而言，若產品於加速老化時只要能夠有最少的粒徑與稠度變化，就會有較高度安定性存在，另一方面，雖然在加速老化時產品之粒徑與稠度變化大，但如果有成功的轉相發生則仍然可以有較高的安定性。

表 4-22 市售產品之電導值及安定性

產 品	電 導 值 $\mu\text{S}/\text{cm}$			
	室溫	加速老化 7 天	加速老化 28 天	安定性(天)
A	905	913	910	365
B	0	0	0	1
C	0	0	0	1
D	1320	2.04	0	120
E	0	0	0	0
F	0	0	0	7
G	0	0	0	365

備註：自來水、去離子水及油脂之電導值分別為 309、3.3 及 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$

4-7-4 市售防曬產品之粒徑評估

市售產品之粒徑 $d(0.5)$ 經測定得知是在 1~30 μm 的範圍；最小的為 A 產品其 $d(0.5)$ 約為 0.73 μm ，而 span 為 1.954；最大的為 F 產品 $d(0.5)$ 約為 27.12 μm ，而 span 為 3.029(參看表 4-23 及表 4-24)。

Izquierdo .P；Esquena J.等人發表的報告指出[43]，一般乳化產品，其粒徑大小與粒徑分佈不隨時間變化會呈現較好之安定性。而所有市售產品經加速老化後其粒徑大小變化(d_t/d_0)及粒徑分佈變(S_t/S_0) 如圖 4-37、38 所示，得知 A 及 G 產品之(d_t/d_0)及(S_t/S_0)不因加速老化時間增加而改變，因此有最大的安定性。但其它的市售產品則隨加速老化時間而有很大的改變例如產品 C、B，其中尤以 D 產品之變化雖最大，預期應存在高的不安定性，然而與事實剛好相反，它也具有好的安定性。此一安定性可能由於成功的轉相因素，再加上其所變化後的 $d(0.5)$ 仍維持在 $8\mu\text{m}$ 的小粒徑範圍內，使得它仍然有僅次於產品 A、G 安定性。另外 E 及 F 產品加速老化時雖然其(S_t/S_0)相較於 C 及 D 產品變化不大，但其粒徑(d_t/d_0)及稠度(η_t/η_0)有相當大的改變，預期他們是較不安定的。此與事實一致，E 及 F 產品之巨觀分離的 $T_{3\%}$ 分別為 0 及 7 天，顯示高度的不安定。

表 4-23 市售產品之粒徑經加 45°C 速老化後變化情形

市售產品	粒徑 μm		
	室溫	加速老化 7 天	加速老化 28 天
A	0.731	0.736	0.805
B	19.763	15.703	11.124
C	1.335	2.409	2.871
D	1.786	1.789	7.32
E	2.012	2.845	3.192
F	27.119	26.278	19.373
G	16.266	16.103	17.755

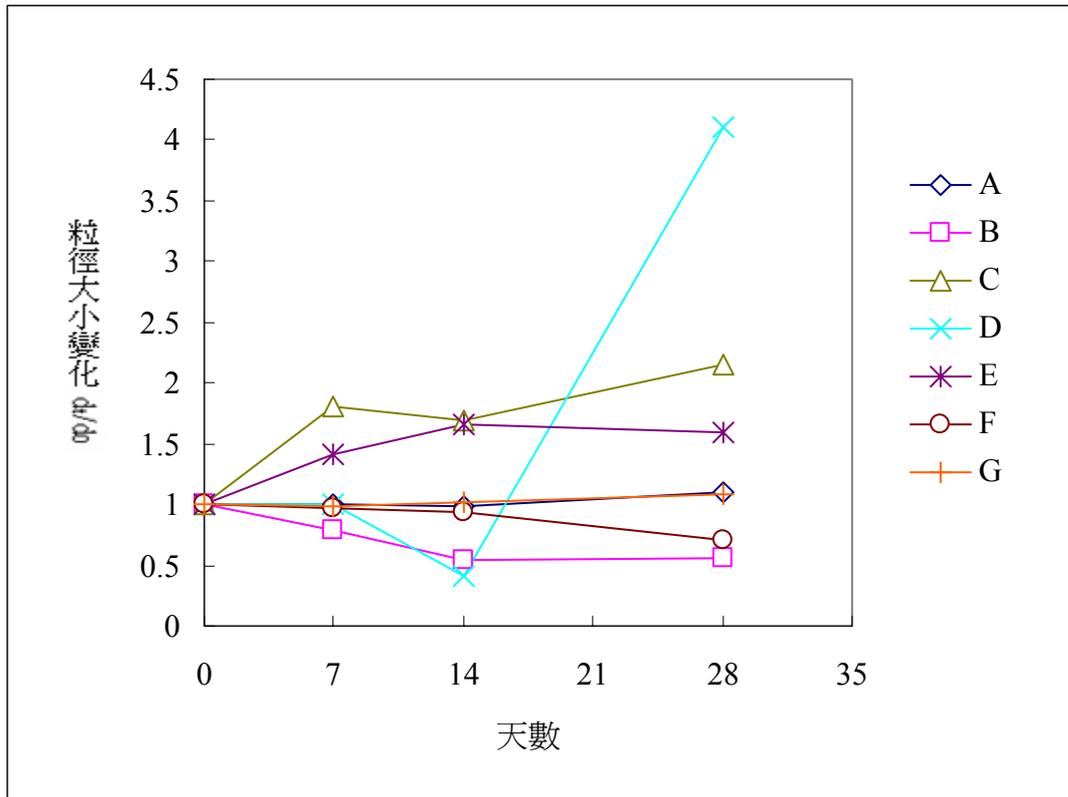


圖 4-37 市售 A-G 產品粒徑變化

表 4-24 市售產品之粒徑分佈經加速老化後變化情形

市售產品	粒徑分佈(Span)		
	室溫	加速老化 7 天	加速老化 28 天
A	1.954	1.892	1.892
B	2.816	2.898	2.418
C	1.101	1.744	2.254
D	1.875	1.892	3.58
E	2.076	1.793	2.045
F	3.016	2.826	3.016
G	3.029	3.262	3.512

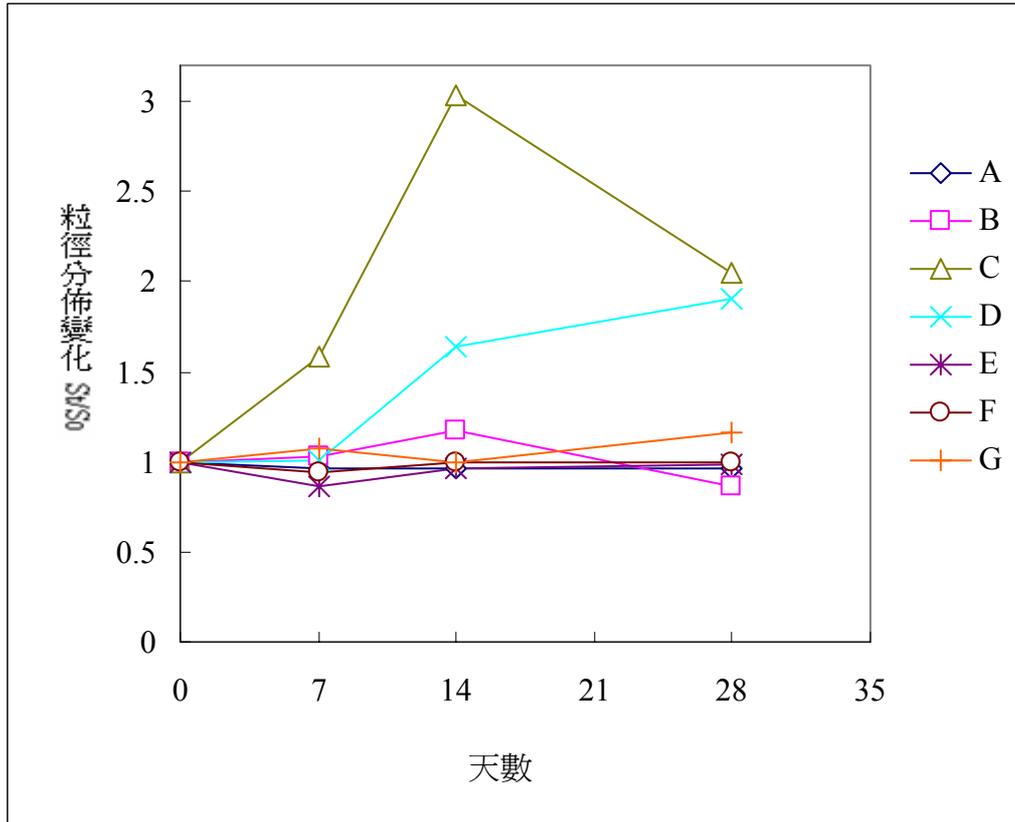


圖 4-38 市售 A-G 產品加速老化時之 Span 值變化

4-7-5 市售防曬產品之有效性評估

市售產品在室溫下所測得的 SPF 值皆與標示值不符合如表 4-22 所示，而所有市售產品之 SPF 於室溫下的經時變化與加速老化下的經時變化的測定結果分別如圖 4-39 及圖 4-40 所示。我們發現除了因不同防晒成分的關係外，防曬產品之安定性高低也大大的影響 SPF 之有效性。例如圖 4-40 產品經 45°C 加速老化後，產品的 SPF 值變化很大，即產品之 η_t/η_0 變異性沒有一定的趨勢，此現象表示雖然沒有目測的相分離發生，但實際上整個乳化產品已因較高溫度的關係，而

開始有微觀的不均質現象產生；另外，相同的現象也發生在室溫條件的 SPF 變化，即室溫條件，當產品可維持較長時間的安定性，此時產品之 SPF_t/SPF_0 就能保持在 1 的位置。一直到產品發生巨觀的相分離時，所測到的 SPF_t/SPF_0 就偏離 1 的位置，例如產品 B、C、E 及 F 於室溫 12 個月後便發生巨觀的相分離，而在室溫 10 個月後其 SPF_t/SPF_0 開始偏離 1 的位置。所以配方安定性高的產品對於確保得到安定的 SPF 有效值是相當重要的。

另外圖 4-41 顯示市售產品相分離後，不同的分離層所測得 SPF 值。由圖得知產品嚴重相分離為三層：上層(油層)、中層(水層)、下層(乳液層)，而各層所測得的 SPF 值(在加速老化 120 天條件)分別為 64、3、28。由此可知水層之 SPF 值最低，油層有最高的 SPF，此一現象很明顯地是由於在乳液發生油水相分離時，原本油溶性的防曬成分當然選擇溶解在油層，因此使得油層有最高的 SPF 值出現。透過此一有效性之評估，可知產品內部的不均質化，會大大的影響 SPF 值的均勻分佈。而此種產品塗抹在皮膚時容易導致生刺激性強或低 SPF 有效性的結果。

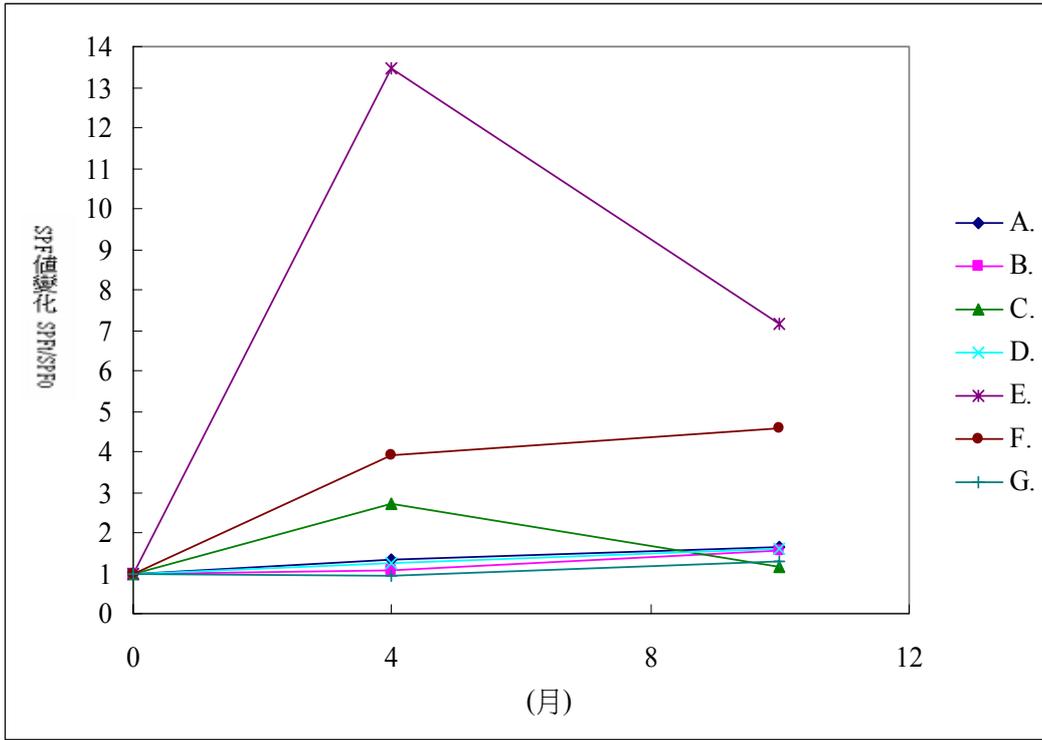


圖 4-39 A-G 產品於室溫貯存時 SPF 的經時變化

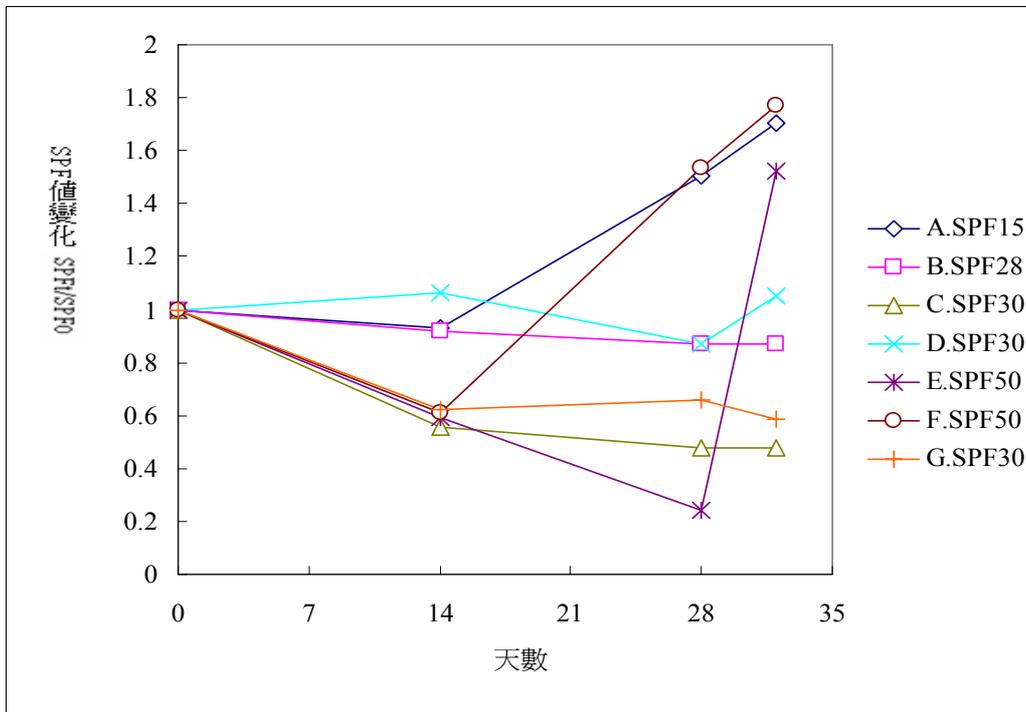


圖 4-40 A-G 產品經 45°C 加速老化後之 SPF 值經時變化

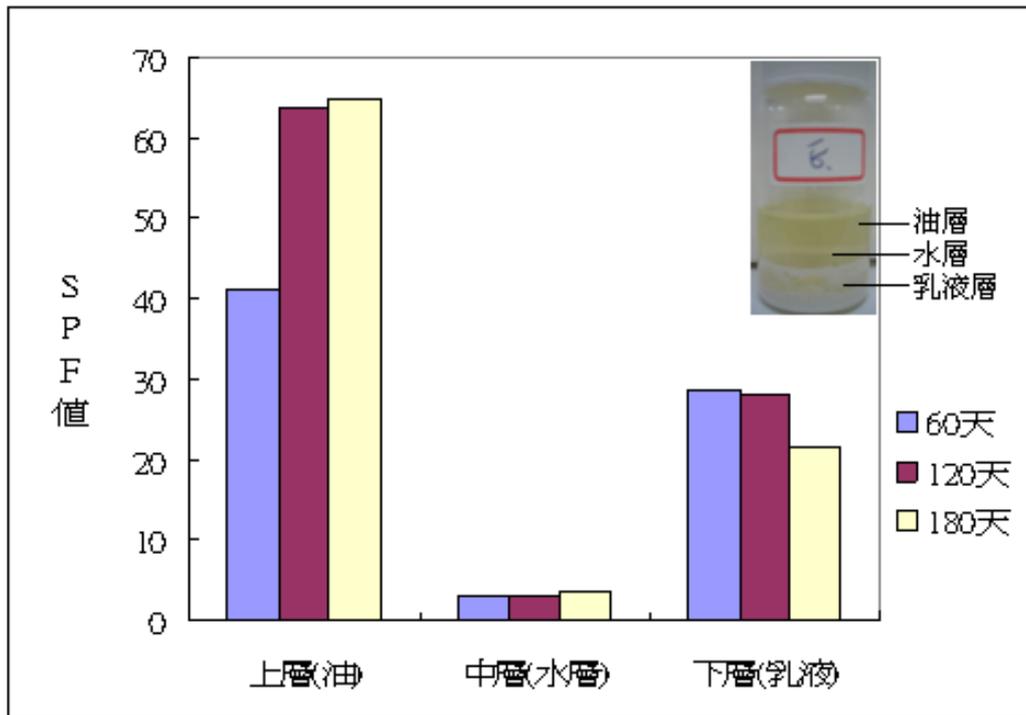


圖 4-41 此為 E 產品相分離後各層的 SPF 值

第五章 結論

影響產品的安定性及有效性的因素有很多其中包含產品調製過程、乳化型態的不同、界面活性劑比例、油脂種類、功效性成分添加等等，都是在開發防曬配方時所需慎重考慮。上述因素對於產品皆有間接之交互影響，最終還是得以配方設計師所設計的產品訴求做調整。產品的有效性雖為消費者所關心的話題，但是一成功的產品尚以最佳的安定性作為前提，若是沒有安定的基礎配方作為主幹那麼添加再多的功能性成分也是枉然。

透過本實驗一系列的條件探究，發現 Covacream(3%)在各種不同油脂與防曬成分中均有相當好的乳化能力。在所有不同添加順序(a~f 添加法)的乳化過程，即使以 f 之添加方法所得的配方仍具有 210 天的安定性，其他的乳化添加方法也都可達到大約 210 天的安定性。且其切變減稀流變行為顯示他們有最好的使用性、塗抹感及觸感。綜合實驗之結果，表 5-1 列出如何製得最佳物性及最好安定性之防曬配方之參考條件。從此表得知在 Covacream 界面活性劑系統中，只要配方之粒徑大小低於 10 μ m、粒徑之經時變化在 0.691 ~1.33 之間、粒徑分佈低於 2.8，而稠度高於 17400 且稠度之經時變化落在 1.3~0.8(在加速老化 28 天內之條件)之間，則所得的防曬產品，都可達到大約 210 天的安定性。

另外，我們發現含單一防晒化學性成分產品其所使用的防晒成分濃度與 SPF 有效性呈現較佳之線性關係其 r 值在 0.9833 以上(參看圖 4-30)，亦即單一化學性防晒的使用濃度越高 SPF 的有效性就隨之比例提高而增加，因此可從線性關係較正確地預期產品之 SPF 值。若是含有物理性之防晒成分則以三種混合添加所得的線性關係較差(r 值為 0.9575 以下)，因此較難正確地從線性預期產品之 SPF 值。而實驗結果也明顯地顯示配方中只要含有兩種化學性成分之混合添加就會有加乘作用而提高 SPF 值。因此在混合添加方面，我們更發現即使低含量的防晒成分，只要適當混合不同的防晒種類，也能得同時具備低刺激、高 SPF 值及寬光譜防護之防晒產品。同時透過本實驗得知兩種混合添加之配方其 SPF 均低於 25 以下，若要達到 SPF25 以上，則以三種低濃度之混合添加就可達成，例如配方 56(SPF26.22、PA**) 配方 60(SPF27.8、PA****)、65(SPF34.36、PA***)、66(SPF60.2、PA***)。為方便參考，將安定性佳且 SPF 有效性從低到高的代表性的防晒乳液及乳霜配方歸納如表 5-2 所示。表 5-3 則是市售產品與自製產品之物性有效性評估之比較，自製品之安定性與 SPF 有效性已可超越市售產品。

相信本實驗所提供的配方，對於未來化粧品調製學術方面的研究或實務方面的操作，都能有良好的參考價值。

表 5-1 自製防曬產品最佳物性性質與安定性之相關表

物性性質 \ 乳化結果	最佳參考值	安定性(天)
粒徑大小 d(0.5)	< 10 μ m 以下	180 例如配方 21、40、43
粒徑分佈範圍 Span	2.8 以下	180 例如配方 21、40、43
黏稠度(cps, rpm=12)	17400 以上	180 例如配方 21、40、43
黏度經時變化(η_t/η_0)	1.3~0.8	180 例如配方 21、40、43
導電度值 μ S/cm	600~1200	180 例如配方 21、40、43

表 5-2 不同 SPF 值之最佳防曬配方(單位 g/100g)

組成 \ 配方	低係數 SPF 值 23 PA***配方 41	中係數 SPF 值 34 PA***配方 65	高係數 SPF 值 60 PA***配方 66
Covacream	3	3	3
Squalane	3	3	3
CCT	3	3	3
Finsolv TN	3	3	3
MOS 70	6	6	6
PMCX	2	2	5
P1789	1	1	2
B-3	-	0.5	1
TiO ₂	4	4	4
Germaben II	0.8	0.8	0.8
Carbopol 940	0.3	0.3	0.3

表 5-3 自製防曬產品及市售產品之物性與有效性評估

成分比例	物性 防曬乳霜	SPF	黏度值		粒徑				安定性(天)
			cps(rpm=12)	η_i/η_0	d(0.5) μm	d_i/d_0	Span	S_i/S_0	
10%PMCX(配方 21)	室溫 180 天	17.0	30000	0.887	2.234	0.691	1.436	2.073	240
	老化 60 天	9.5	26600		1.544		2.977		
PMCX : P1789 10 : 3(配方 40)	室溫 180 天	32.0	27100	0.775	2.087	0.885	0.789	2.97	180
	老化 60 天	17.7	21000		2.483		2.904		
PMCX : P1789 : B-3 10 : 3 : 2(配方 43)	室溫 180 天	47.0	33400	0.943	2.072	1.01	2.483	0.320	180
	老化 60 天	41.5	31500		2.111		0.795		
PMCX : P1789 : B-3 : TiO ₂ 10 : 3 : 2 : 4(配方 67)	室溫 180 天	75.3	37500	0.293	3.486	0.919	7.432	0.574	180
	老化 60 天	64.8	11000		3.793		4.266		
A 產品(SPF15)	室溫	10.1	10000	0.435	1.954	1.101	0.731	0.968	365
	老化 28 天	15.2	4350		0.805		1.892		
B 產品(SPF28)	室溫	15.1	2400	0.563	2.816	0.563	19.763	0.8587	1
	老化 60 天	13.1	1350		11.124		2.418		
C 產品(SPF30)	室溫	13.1	1250	0.2	1.101	2.151	1.335	2.047	1
	老化 28 天	6.7	250		2.871		2.254		
D 產品(SPF30)	室溫	16.9	16000	0.4	1.875	4.099	1.786	1.910	120
	老化 28 天	14.6	6400		7.32		3.58		
E 產品(SPF50)	室溫	18.2	250	0.2	2.076	1.586	2.012	0.986	0
	老化 28 天	4.4	50		3.192		2.045		
F 產品(SPF50)	室溫	11.0	550	0.273	3.016	0.714	27.119	1	7
	老化 28 天	16.9	150		19.373		3.016		
G 產品(SPF30)	室溫	25.1	25750	0.573	3.029	1.092	16.266	1.160	365
	老化 28 天	16.5	14750		17.755		3.512		

附錄

附錄一

含藥化粧品基準
防曬劑

2005.2.版

	成分	用途	限量
1	p-Aminobenzoic acid 及其 ester (Ethyl p-amino benzoic acid) 、 (Glyceryl p-amino benzoic acid)	防曬	4%
2	Cinoxate (2-ethoxy ethyl-p-methoxycinnamate)	防曬	5%
3	2-Ethylhexyl p-dimethyl amino benzoate (Octyl dimethyl PABA)	防曬	8%
4	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone (Oxybenzone) 、 (Benzophenone-3)	防曬	6%
5	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid (Benzophenone-4)	防曬	5%
6	2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (Drometrizole)	防曬	7%
7	Homosalate (Homomethyl salicylate)	防曬	10%
8	Octyl methoxy cinnamate (2-Ethylhexyl-4-methoxy cinnamate) 、 (Octinoxate)	防曬	10%
9	Octyl salicylate (Octisalate)	防曬	5%
10	2-Phenylbenzimidazole5-sulfonic acid and salts	防曬	4%
11	Phenyl salicylate	防曬	1%
12	4-Tert-butyl-4'-methoxy dibenzoyl methane 、 (Butyl methoxy Dibenzyl methane) 、 (Avobenzone)	防曬	3%
13	Amyl p-dimethylaminobenzoate (Pentyl dimethyl PABA)	防曬	10%
14	2,4 Dihydroxybenzophenone (Benzophenone-1)	防曬	10%
15	2,2 Dihydroxy 4,4 dimethoxy benzophenone (Benzophenone-6)	防曬	10%
16	2,5-Diisopropyl methyl cinnamate	防曬	10%
17	Dipropylene glycolsal salicylate	防曬	0.2%
18	Disodium 2,2' dihydroxy 4,4' dimethoxy 5,5' disulfobenzophenone (Benzophenone-9)	防曬	10%
19	Ethylene glycol salicylate (Glycol salicylate)	防曬	1%
20	Glyceryl octanoate di-p-methoxy cinnamate	防曬	10%

	(Glyceryl octanoate dimethoxy cinnamate)		
21	Guaiazulene	防曬	0.01%
22	2-Hydroxy 4-methoxy benzophenone sodium sulfonate (Benzophenone-5)	防曬	5% (as acid)
23	Isopropyl-p-methoxy cinnamate & Diisopropyl cinnamate Ester mixture	防曬	10%
24	Methyl salicylate	防曬	0.1%
25	Oxybenzone sulfonic acid	防曬	10%
26	Oxybenzone sulfonic acid trihydrate	防曬	10%
27	Sodium salicylate	防曬	0.2%
28	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid and its salts (Mexoryl SX)	防曬	10%
29	2,2,4,4 Tetra-hydroxy benzophenone (Benzophenone-2)	防曬	10%
30	Titanium dioxide	防曬	25%
31	Octocrylene (2-Ethylhexyl 2-Cyano-3,3-Diphenylacrylate) 、 (2-Ethylhexyl 2-Cyano-3,3-Diphenyl-2-Propenoate)	防曬	10%
32	Zinc oxide	防曬	2.0~20.0% (作為收斂劑之用途,限量 10%以下)
33	Drometrizole Trisiloxane	防曬	15%
34	2,2' Methylene-bis-6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tetramethyl-butyl) 1,1,3,3-phenol. (Methylene bis-Benzotriazolyl Tetra methylbutyl-phenol) 、 (Tinosorb M)	防曬	10%
35	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazine) 、 (Tinosorb S)	防曬	10%
36	Dimethicodiethylbenzal malonate (Polysilicone-15) 、 (parsol SLX)	防曬	10%
37	Ethylhexyl Triazone	防曬	5.0%

※其他規定：用作化粧品本身之保護劑,而非作為防曬劑且未標示其效能者,得以一般化粧品管理。

附錄二

表一 市售產品 A 配方之成分組成

<p>主成分:ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE 7.5%</p> <ul style="list-style-type: none">、 OCTYL SALICYLATE 5.0%、 TITANIUM DIOXIDE 2.5%、 BENZOPHENONE-3 2.0% <p>其他成分:WATER、GLYCERIN、BUTYLENE GLYCOL、POLYACRYLAMIDE/ISOPARAFFIN、PROPYLENE GLYCOL STEARATE、POE 40M STEARATE、LAURYL LACTATE、BENZYL ALCOHOL、CETYL / STEARYL ALCOH DIMETHYL-TRIMETHYL、PHENOXYETHANOL、SILICONE POE (24M) CHOLESTEROL ETHER、ETHYLHEXYL PALMITATE、BEESWAX、METHYL PARABEN、FRAGRANCE、SQUALANE、DISODIUM EDTA、TOCOPHERYL ACETATE、HYDROXYETHYL CELLULOSE、BHT、FD&C YELLOW NO.6、D&C YELLOW NO.10、D&C RED NO.33、EXT. D&C VIOLET NO.2。</p>
--

表二 市售產品 B 配方之成分組成

<p>B 配方</p> <p>主成分:2-ETHYLHEXYL-4-METHOXYCINNAMATE 3.0%、ZINC OXIDE 11.06%</p> <p>其他成分:CYCLOMETHICONE、DIMETHICONE、WATER、ALCOHOL、POLYMETHYLSILSESQUIOXANE、GLYCERIN、TALC、NEOPENTYL GLYCOL DICAPRATE、DIMETHICONE COPOLYOL、METHICONE、POLYSILICONE-9、TITANIUM DIOXIDE、CETYL-PG HYDROXYETHYL PALMITAMIDE、ALUMINA、FRAGRANCE、SILICA、BHT。</p>

表三 市售產品 C 配方之成分組成

<p>C 配方</p> <p>主成分: ZINC OXIDE 19.2%、TITANIUM DIOXIDE 3.8%</p> <p>其他成分:DECAMETHYLCYCLOPENTASILOXANE、LIQUID PARAFFIN、TRIMETHYLSILOXYSILCATE、OCTAMETHYLCYCLOTETRAASILOXANE、METHYLHYDROGENPOLYSILOXANE、STEARIC ACID、ALUMINUM HYDROXIDE、LAURYL METHICONE、METHYL PARAHYDROXYBENZOATE、PURIFIED WATER。</p>

表四 市售產品 D 配方之成分組成

D 配方 主成分:ETHYLHEXYL P- METHOXYCINNAMATE 7.3875%、 HOMOSALATE 7%、ETHYLHEXYL SALICYLATE 5%、 OXYBENZONE (BENZOPHENONE-3-3) 3%、BUTYL METHOXY DIBENZOYL METHANE 2.7%、PHENYL BENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID 2% 其他成分: ALCOHOL DENAT、DISTARCH PHOSPHATE、CETEARYL ALCOHOL + SODIUM CETEARYL SULFATE 、+PEG-40 CASTOR OIL、DIMETHICONE、LICORICE EXTRACT 、GLYCERYL STEARATE SE、CETRYL ALCOHOL、GLYCERIN 、TOCOPHERYL ACETATE、HYDROGENATED COCOGLYCERIDES 、SODIUM HYDROXIDE、TRI SODIUM EDTA、BHT、PROPYLPARABEN、 ETHYLPARABEN、DEMINERALIZED WATER。

表五 市售產品 E 配方之成分組成

E 配方 主成分:OCTYL METHOXYCINNAMATE 8.50%、BUTYL METHOXY DIBENZOYLMETHANE 2.70% 其他成分:CYCLOMETHICONE、WATER、PROPYLENE GLYCOL、TITANIUM DIOXIDE、C12-C15 ALKYL BENZOATE、MICA、POLYGLYCERYL OLEATE、 FRAGRANCE、BENTONITE、PARAHYDROXYBENZOIC ACID ESTER。

表六 市售產品 F 配方之成分組成

F 配方 主成分: ZINC OXIDE 17.46%、ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE 9.5% 其他成分:CYCLOPENTASILOXANE、WATER、TALC、BHT、CYCLO -METHICONE、ALCOHOL、CITRIC ACID、BUTYLENE GLYCOL、PEG-10 DIMETHICONE、DIMETHICONE、ISOTRIDECYLISONONANOATE、 POLYMETHYL MENTHACRYLATE、PHENYL DIMETHICONE、DIMETHICONE / METHICONE COPOLYMER、CETYL DIMETHICONE COPOLYPL、GLYCERYL UNDECYL DIMETHICONE、CYCLO-TETRA SILOXANE、METHYLPARABEN TRIMETHYLSILOXYSILCATE、STEARYL GLYCYRRHETINATE、SODIUM CITRATE、FRAGRANCE、SODIUM HYALURONATE、GLUCOSYL RUTIN。

表七 市售產品 G 配方之成分組成

G 配方

主成分: OCTYL METHOXYCINNAMATE 8.50%

其他成分: CYCLOPENTASILOXANE、WATER、ALCOHOL DENAT、POLYMETHYL MENTHACRYLATE、BUTYLENE GLYCOL、FRAGRANCE、TITANIUM DIOXIDE、TRI SODIUM EDTA、ZINC OXIDE、OCTYL METHOXYCINNAMATE、TRIOCTANOIN、ISOSTEARIC ACID、ISOSTEARYL ALCOHOL、SOPHORA JAPONICA ROOT EXTRACT、CETYL OCTANOATE、SODIUM CHLORIDE、ETHYLCELLULOSE、OCTYL TRIAZONE、GLYCERYL BEHENATE / E I L C O S A D I O A T E、C E L L U O S E G U M、B U T Y L METHOXYDIBENZOYLMETHANE、ALUMINUM DISTEARATE、ALUMINUM HYDROXIDE、GLUTATHIONE、ZINC MYRISTATE、DIPOTASSIUM GLYCYRRHIZATE、ZINC GLUCONATE、SCUTELLARIA BAICALENSIS、EXTRACT、MYRISTIC ACID。

參考資料

1. Ertan Gokhan, Ozer Ozgen, Sarcin Zeynep B., “*Pre-formulation and somestability studies on cosmetic emulsions prepared with alpha – hydroxyl acids.*” *Acta Pharmaceutica Turcica*, 1999, 41, p86-92.
2. Sebastien Mongiat, B.H., Cyrille Deshayes, Peter Konig and UIi Osterwalder, “*BETM: An Effcient Broad - Spectrum UV Filter.*” *Cosmetics & Toiletries*, 2003, 118, p47-54.
3. V.Wendel, E. Klette, K.-P. Wittern, H. Gers-Barlag, “*The influence of Pre - irradiation on the predictability of in vivo UVA protection with a new in vitro method.*” *Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine*, 2003, 19, p93-97.
4. Ken Klein, David Steinberg, “*Encyclopedian of UVA Absorbers.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1992, 107(10), p45-65
5. Gerd H. Dahms, I. G., Germany, “*Formulating With A Physical Sun Block.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1992, 107, p87-92.
6. H. Aro and G.Dahms, Kemira Pigments Oy “*Compatibility of Micro – fine titanium dioxide with organic UV filters.*” *Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide*, p115-118.
7. Fulian P. Hewitt, “*Advnces in Physical Sunscreens.*” *Global Cosmetic Industry*, 2000, 166(2), p28-36
8. A.B.G. Lansdown, A. Taylor, “*Zinc and titanium oxides: promising UV-absorbers but what influence do they have on the intact skin?*” *International Journal of Cosmetic Science*, 1997, 19, p167-172.
9. 林輝, “*防晒化妆品中的二氧化鈦.*” *福建輕紡*, 2002 年,第 1 期(總 152 期).

10. Nadim A., Shaath P, “*The Chemistry of Sunscreens.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1986, 101, p55.
11. Francis P., Gasparro, “*Sunscreens, Skin Photobiology and Skin Cancer: The Need for UVA Protection and Evaluation of Efficacy.*” *Environmental Health Perspectives Supplements*, 2000, 108.
12. N.A.Shaath, “*Sunscreens: regulations technical and commercial development.*” *Household and Personal Care Today • Supplement to chimica oggi/Chemistry Today*, p18-23.
13. 王建国, 王建新, “*防晒剂 Parsol 1789 光分解抑制的研究.*” *香料香精化妆品*, 2002 年(第 1 期).
14. 曹锦芳, 周洁, “*防晒剂及其复配防晒剂的光稳定测试.*” *日用化学工业*, 2004, 第 3-4 卷(第 4 期).
15. Gómara B., C. García-Ruiz, María Luisa Marina1, “*Enantioselective separation of the sunscreen agent 3-(4-methylbenzylidene)-camphor by electrokinetic chromatography: Quantitative analysis in cosmetic formulations.*” *Electrophoresis*, 2005, 26, p3952–3959.
16. Francis P. Gasparro, “*Sunscreens, Skin Photobiology, and Skin Cancer; The Need for UVA Protection and Evaluation of Efficacy.*” *Environmental Health Perspectives Supplements* 2000, 108(S1).
17. 光井武夫, “*新化粧品學*” 合記圖書出版社, 2004 年
18. Holland D., “*Rheological measurement of pharmaceutical products.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1992, 107, p49-51 .
18. 光井武夫, “*新化粧品學*” 合記圖書出版社, 2004 年
19. Chen C. S., “*Emulsions.*” *Journal of Colloid and Interface Society*,

- 1996, 19, p1-12.
20. 趙承琛, “*界面科學基礎*.” 復文出版社, 2003.
 21. Christos Ritzoulis, Eriv Dickinson, “*Creaming and rheology of oil-in-water emulsion containing sodium dodecyl sulfate and sodium caseinate.*” *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224, p148-154.
 22. Pope David G., “*Accelerated stability testing for prediction of drug product stability.*” *Drug and Cosmetics Industry*, 1980, 127, p54- 62
 23. Cadwallader, D. E., “*Stability testing.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1989, p87-102.
 24. 張妙玲¹, 張朝明², 陳榮秀¹, “*以加速老化探討市售護膚乳化製品之流變性與安定性.*” *技術期刊*, 1999,14(4), p579~585.
 25. Zografis George, “*Physical stability assessment of emulsions and related disperse system.*” *Journal of the society cosmetic Chemistry*, 1982, 33, p.345-358
 26. Depolo K. F., Pittet. G. H., “*Cetylphosphates as Cosmetics Emulsifiers.*” *Drug and Cosmetic Industry*, 1989, 145, p26 -34.
 27. Holland D., “*Rheological measurement of pharmaceutical products.*” *Cosmetics & Toiletries*, 1992, 107, p49-51 .
 28. Abu-Jdayil B., Mohameed H. A., “*Rheology of dead sea shampoo containing the antidandruff climbazole.*” *International Journal of Cosmetic Science*, 2004, 26, p281-289.
 29. Forster A. H., Herrington T. M., “*Rheology of siloxane- stabilized water in silicone emulsions.*” *International Journal of Cosmetic Science*, 1997, 19, p173-191.

30. 歐靜枝譯著, “最新化粧品化學.” 復漢出版社, 1980, p112-117.
31. L. R. Gapar, P. M. B. G. Maia Campos., “*Rheological behavior and the SPF of sunscreens.*” International Journal of Pharmaceutics, 2003, 250, p35-44.
32. Shlomo Magdassi, “*Delivery Systems in Cosmetics.*” Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 124, p671-679.
33. 王鳳英編譯, “*界面活性劑原理與應用.*” 高立圖書出版社, 2003.
34. Robert Y, Lochhead P., “*Emulsions.*” Cosmetics & Toiletries, 1994 (109), p94-103.
35. Kenneth Klein, Van dyk, “*Improving Emulsion Stability.*” Cosmetics & Toiletries, 1984, 99(121-126).
36. Christine Prybilski, Martha de Luca, “*W/O/W multiple Emulsions.*” Cosmetics & Toiletries, 1991, 106, p97-101 .
37. Forgiarini A., Esquena J., Gonzalez C., Solans C., “*Studies of the relation between phase behavior and emulsification methods with nanoemulsion formation.*” Progress in Colloid & Polymer Science, 2000, 115, pp.36-39.
38. Forgiarini A., Esquena J., Gonzalez C., Solans C., “*Formation of Nano - emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature.*” American Chemical Society:2001, 17, p2076 -2083.
39. Binks B. P., Cho W. G., Fletcher P. D., Petsev D. N., “*Stability of Oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system.*” American Chemical Society: 2000, 16, p1025-1034.
40. Tadros Tharwat, Izquierdo p., Esquena J., Solans C., “*Formation*

and stability of nano-emulsions.” Colloid and Interface Society, 2004, 108, p303-318.

41. 王建新, 徐磊, 王建国, “*防晒剂对甲氧基肉桂酸辛酯光降解及其抑制.*” 日用化学工业. 2003 年, 第 33 卷, 第 3 期.
42. Dennis J. Miller, Torsten Henning, Wolfgang Grunbein, “*Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant—a technique for making cosmetics products.*” Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering aspects, 2001, 183, p681-688.
43. Izquierdo P., Esquena J., Tharwat Tadros, “*Formation and stability of nano- emulsions prepared using the phase inversion temperature method.*” American Chemical Society, 2002, 18, p26-30.