

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188424 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/365 (2006.01)
A61K 8/20 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016879
- (22) 国際出願日: 2017年4月28日(28.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-091940 2016年4月28日(28.04.2016) JP
特願 2016-112303 2016年6月4日(04.06.2016) JP
- (71) 出願人: コスメディ製薬株式会社 (COSMED PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6018014 京都府京都市南区東九条河西町3 2 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 権 英淑 (QUAN, Ying-shu); 〒6018014 京都府京都市南区東九条河西町3 2 コスメディ製薬株式会社内 Kyoto (JP). 近藤 奈穂子 (KONDOU, Naoko); 〒6018014 京都府京都市南区東九条河西町3 2 コスメディ製薬株式会社内 Kyoto (JP). 神山 文男 (KAMIYAMA, Fumio); 〒6018014 京都府京都市南区東九条河西町3 2 コスメディ製薬株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1 丁目3 番8 号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: ALCOGEL SHEET FOR COSMETIC USE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 化粧用アルコゲルシート及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a gel sheet for cosmetic use, which is suitable for use in the fields of cosmetic and medicine. An alcogel sheet for cosmetic use according to the present invention is characterized by comprising a water-soluble non-woven fabric or a water-soluble film and an alcogel that is laminated on the water-soluble non-woven fabric or the water-soluble film and contains a carboxy-group-containing water-soluble polymer, a polyhydric alcohol and an acid as the essential components, wherein the gel has a water content of 30% by mass or less. It is more preferred that the carboxy-group-containing water-soluble polymer is a carboxy-group-containing polysaccharide and the polyhydric alcohol is glycerin. The alcogel sheet for cosmetic use according to the present invention can be produced by drying an aqueous solution containing a carboxy-group-containing water-soluble polymer, a polyhydric alcohol and an acid as the essential components on a mold-release sheet to produce a gel and then laminating the gel on a water-soluble non-woven fabric or a water-soluble film.

(57) 要約: 美容分野や医療分野に適した化粧用ゲルシートを提供する。本発明の化粧用アルコゲルシートは、水溶性不織布もしくは水溶性フィルムと、これらの上に積層されたカルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸を必須構成成分とするアルコゲルとを有し、該ゲルの含水量が30質量%以下であることを特徴とする。カルボキシ基含有水溶性高分子がカルボキシ基含有多糖類であり、多価アルコールが、グリセリンであることがより好ましい。本発明の化粧用アルコゲルシートは、カルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸を必須成分として含む水溶液を離型シート上で乾燥させてゲルを製造し、その後水溶性不織布もしくは水溶性フィルム上に積層して製造することができる。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：化粧用アルコゲルシート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性高分子アルコゲルを用いる新しい化粧料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化粧用ゲルシートはスキンケア用素材であり、肌に貼り付けるとうるおい効果や冷感・熱感を与える。ゲルシートは化粧水や化粧乳液のように流れず、長時間にわたり皮膚に効果を発揮する。

[0003] 従来の化粧用ゲルシートは、親水性の樹脂を水に溶解させゲル化させたもので、その中に水・保湿剤・電解質などを保持させて使用されてきた。従来のゲルシートはハイドロゲルであり、多量の水を含み、架橋剤によって親水性樹脂を架橋させることが必須であった。

[0004] コラーゲンやキチン、キトサン、アルギン酸、セルロース等の多糖類を構成成分とするシート状パック剤（特許文献1）や、ポリアクリル酸、多価アルコール、水、外部架橋剤を必須成分として含有するスキンケア化粧用ゲルシートが知られている（特許文献2）。

紅藻多糖類（寒天及びアガロース等）と発酵多糖類（グルコマンナン、ガラクトマンナン等）とを含む多糖類ゲルシートも報告されている（特許文献3）。また、イオン性基を有する親水性高分子と水からなるゲルシートも報告されている（特許文献4）。イオン性基を有する親水性高分子としては、ポリビニルアルコール誘導体、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、セルロース誘導体、多糖類誘導体（キサンタンガム、グアーガム等）が例示されている。アミロースよりなる水不溶性のゲルシートに美容液が含浸された、2成分系のシート状パック化粧料も報告されている（特許文献5）。

[0005] 親水性基を有する天然高分子、例えば中性多糖類、アニオン性多糖類、カチオン性多糖類やタンパク質を用いた生体用粘着ゲルシート（特許文献6）

、あるいはコラーゲン及びゲル化剤及び多価アルコール化合物を含むゲルシート（特許文献7-9）も報告されている。

ゲルシートに多糖類を混和すると好適なことも指摘されている（特許文献10、11）。好ましい多糖類としては、中性多糖類（例えば、セルロース、アガロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カードラン、キシログルカンなど）、アニオン性多糖類（ペクチン酸、アルギン酸、アガロース、カルボキシルメチルデンプン、カルボキシルメチルデキストランなど）、カチオン性多糖類（キチン、キトサン、カチオン化セルロース、カチオン化デンプン、カチオン化デキストランなど）が例示されている。

[0006] しかしこれまで公表されてきた従来型のゲルシートはハイドロゲルであり、大量の水を含むことが特徴である。このためシートが重く、皮膚に貼付したさい顔を上にして静かに仰臥していないとシートがずり落ちる問題がある。また冬季には、冷たく不快感を与える。従来型のゲルシートはいわば永久架橋型であり、架橋を壊すには極端なpHにするか、高温にする必要があった。

一方、ヒアルロン酸と多量のグリセリンを混合し、ヒアルロン酸のカルボキシ基同士の会合によりヒアルロン酸を疑似架橋させたシート状の化粧品も報告されている（特許文献12）。しかしながらこのシート状化粧品は機械的強度にやや乏しく取り扱いに注意が必要であった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平3-081213号公報
特許文献2：特開平11-228340号公報
特許文献3：特表2003-518008号公報
特許文献4：特開2005-145895号公報
特許文献5：特開2005-213176号公報
特許文献6：特開2008-137970号公報
特許文献7：特開2009-091342号公報

特許文献8：特開2009-108005号公報

特許文献9：特開2009-108006号公報

特許文献10：特開2009-108007号公報

特許文献11：特開2009-108008号公報

特許文献12：特開2014-024828号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、従来型の永久架橋型ゲルと新しい擬似架橋型ハイドロゲルシートの問題点を解決し、アルコゲルを用いた新しく使いやすい化粧用ゲルシートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するためになされた本発明に係る化粧用ゲルシートは、水溶性不織布もしくは水溶性フィルムと、該水溶性不織布若しくは水溶性フィルム上に保持されたカルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸を必須構成成分とするアルコゲルとを有することを特徴とする。

ここにカルボキシ基含有水溶性高分子とは、分子内に置換基としてカルボキシ基を有する水溶性高分子をいう。

[0010] カルボキシ基含有水溶性高分子、酸及び多価アルコールを含む水溶液を調製し、その水分を蒸発させてpHを下げると、カルボキシ基同士の会合により水溶性高分子が疑似架橋し、容易にゲル化する。本発明の化粧用ゲルシートは、カルボキシ基含有水溶性高分子のこの性質を利用したアルコゲルである。

[0011] ゲルシート中の水分量が少ないのは物性的には問題ないが、水の蒸発のためのエネルギーコストが高額となる。そのため実用上は化粧用アルコゲルシートの性質を損なわない程度の水分を残してもよい。

本発明のアルコゲルにおいて、含水量は30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であるとなお好ましい。ここに含水量とはアルコゲル中の含水量をいい、水溶性不織布もしくは水溶性フィルムの質量は全体の質

量に含まない。

[0012] 本発明のアルコゲルは、ゲル中の含水量が30質量%を超えると水溶性高分子のゲル化が不十分となり、そのためゲルシートの機械的強度が弱くなるのでゲルシートのみ化粧用シートでは実用上問題がある。しかしながら本発明においては水溶性不織布もしくは水溶性フィルム（以下水溶性不織布等という）を用いるので、ゲルシート自身の機械的強度が減少しても水溶性不織布等により保持されるので、ゲルシートの含水量がより多くてもよい。しかしながらゲルシート中の水分が多すぎると水分が裏打ちされた水溶性不織布等へ移行し水溶性不織布等を溶解させてしまう恐れが生じる。

[0013] カルボキシ基含有水溶性高分子としては、ポリアクリル酸及びその共重合体のような合成カルボキシ基含有高分子とカルボキシ基含有多糖類が考えられるが、後者のほうが本発明ではより好ましい。合成高分子であるカルボキシ基含有水溶性高分子は、残留モノマーのため不快な臭気を有することがあるためである。

[0014] 本化粧用アルコゲルシート中には、ハイドロゲルシートの場合のように水溶性2価イオンを含有させる必要はない。多量の水（ゲルシートの70質量%以上）を含む従来型ハイドロゲルシートの場合、カルボキシ基含有水溶性高分子をゲル化するためには水溶性2価金属イオンにより架橋する必要がある（特許文献1、2）。本発明では、ゲル中の水分量を減らし、カルボキシ基どうしの会合を利用するので金属塩は必要としない。

また、多量の水を含み2価金属イオンにより会合したゲルシートは、皮膚に適用後水とともにマッサージしても、カルボキシ基含有多糖類が水に溶けることはない。従来型ハイドロゲルシートと本発明の化粧用ゲルシートとはゲル会合の機構が明確に異なり、その結果異質の効果を有する。

[0015] カルボキシ基含有水溶性高分子は酸性水溶液下でカルボキシ基の会合に起因してゲル状となるが、pHが中性に近づくとゲル構造が破壊されて水溶液となる。すなわちpH変化に伴い可逆的にゲル状態と可溶状態をとる。それゆえ、ゲル状態で皮膚に貼付した後適量の水を加えてマッサージすると、多

糖類ゲルが可溶化して多糖類及び配合有価成分を皮膚に効果的に吸収させることが可能となる。

前記水溶液のpHが2.0以下となる酸濃度では、ゲル構造が強固であるため適量の水を加えてマッサージしても可溶状態になりにくい。ここで適量とは、化粧用ゲルシートを顔面に貼付し水を加えるとき、顔面から流れ落ちない程度の量をいう。顔面に保持できないほどの多量の水を加えることは実用上意味を有しない。

[0016] 多価アルコールは水と接触すると発熱する性質を有する。本アルコゲルシートの最大成分である多価アルコールは、ゲルシートを肌に貼付し水を加えたときに発熱し、皮膚に心地よい温感を与える。従来のゲルシートは多量の水を含むので有意な発熱をしないが、水分含有量の少ない本発明のアルコゲルシートは温感を生じる。

[0017] カルボキシ基含有多糖類としては、カルボキシ基を有するキサンタンガム、ゲランガム、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ヒアルロン酸等が好適に用いられる。それらは、ナトリウム塩またはカリウム塩等に一部変換されていてもよい。

[0018] カルボキシ基含有水溶性高分子の分子量は、約 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ダルトンの範囲が好ましい。分子量がこの範囲内であれば、異なる水溶性高分子を混合してもよく、また同一水溶性高分子の分子量の異なるものを混合して用いてもよい。また、この範囲の分子量のものとこの範囲より分子量が小さいものを混合して用いることもできる。

[0019] 本発明で用いられる酸は、塩酸、酢酸、乳酸等の1塩基酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸等の多塩基酸等を用いることができる。クエン酸、酒石酸及び乳酸が特に好ましい。また、2種類以上の酸を混合して用いることができる。

[0020] 本発明で用いられる多価アルコールは特に限定されず、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ソルビトール等を用いる

ことができる。この中でもグリセリンが特に好ましい。

[0021] 本化粧品用アルコゲルシート中の各成分の好ましい含有量は次の通りである。カルボキシ基含有水溶性高分子の量は、ゲル全体の0.1質量%から10質量%の範囲が好ましい。カルボキシ基含有水溶性高分子の量が0.1質量%よりも少ないとゲルが柔らかくなり、優れた弾性体のゲルを形成できない。一方、10質量%を超えると固くなり、優れた弾性体のゲルを形成できず皮膚への密着性も悪い。

多価アルコールは、カルボキシ基含有水溶性高分子1質量部に対し10～1000質量部の範囲が好ましく、30～500質量部の範囲がより好ましい。多価アルコールの量が10質量%より少ないと、適度の皮膚貼付性を有する優れた弾性体のゲルではなく硬いゲルとなる。一方、1000質量%を超えるとゲルが柔らかくなるかあるいはゲル形成が不可能となる。

[0022] 酸は、原料水溶液のpHがカルボキシ基含有水溶性高分子の会合が適切となるような量とする。例えば、カルボキシ基含有水溶性高分子1質量部に付き水120質量部を用いたとき、酸の量は水溶液のpHを4.5～2.0にするに必要な量とするのが好ましい。水がこれより少なければpHを小さくしてもよく、多ければpHを大きくしてもよい。例示の水分量の場合、pHが4.5以上では水を乾燥させても十分な強度のあるゲルにならない。また、pHが2.0以下になると原料水溶液が水を乾燥させる前にゲル化しやすく、よしんば乾燥してゲルシートを生成させてもゲルシートを顔に貼ったとき刺激性を感じるので好ましくない。

[0023] カルボキシ基含有多糖類アルコゲルでは、当初水溶液中の最大成分である水は乾燥過程で揮散し、アルコゲルにおいては多価アルコールが最大成分となる。

[0024] 本発明のアルコゲルシート自身はカルボキシ基含有高分子同士の擬似架橋によりゲル化し機械的強度を有するとはいえ、その強度を引っ張り試験機により測定すると破断応力は0.1N/cm²程度であり、取扱中に不注意で破ってしまう恐れが大きい。

しかし、本発明のアルコゲルシートは水溶性不織布等上に保持しているので、より安全で取り扱い性が改良されている。水溶性不織布等で裏打ちしても本アルコゲルシートの特徴である、(1)皮膚に適用すると温感を生じる、(2)顔面皮膚に適用後適量の水と一緒にマッサージするとゲルが可溶化してしまう、は依然として基本性質として保持している。しかも取り扱い性は非常に改善されユーザーの使い勝手が極めて向上し化粧料としての意義も強まった。

[0025] 水溶性不織布としては水溶性高分子繊維からなるものを好適に用いる。市販品の中では、日本合成化学工業株式会社製水溶性PVOH、G-Polymer、や株式会社クレハ製水溶性PVOH不織布、クラロンK-11、などが好適であることを確かめた。水溶性不織布を実際にゲルシートに裏打ちするには、ゲルシートの粘着性を利用して直接水溶性不織布をラミネートしてもよいが、水溶性粘着剤を薄く水溶性不織布上に塗布して後にゲルシートにラミネートするとラミネート強度が増大する。

水溶性フィルムは、不織布と同素材のポリビニルアルコールをからなるフィルムを好適に用いる。水溶性を上げるために鹼化度が高くないことが望ましい。具体的には、株式会社アイセロ製ソルブロンTS、あるいはソルブロンCAなどが使用できる。

[0026] 化粧用アルコゲルシートには、本発明の目的及び効果に影響が出ない範囲で化粧品や医薬品成分等の有効成分を配合できる。特に化粧品、医薬部外品としての応用に有利である。配合可能な成分として例えば、美白成分、抗シワ成分、抗炎症成分、血行促進成分、抗菌成分、抗そう痒成分、各種ビタミン及びその誘導体、抗酸化成分色素、オイル成分、香料等が挙げられる。

配合する化粧品や医薬品成分は、原料水溶液に添加すればよい。

[0027] 美白成分としては、特に限定されないが、例えば、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド及びその塩類及びアシル化誘導体、エチルアスコルビン酸、パルミチン酸アスコルビルなどのビタミンC誘導体、 α -アルブチン、 β -アルブチン、コウジ酸、プラセンタエ

キス、システイン、グルタチオン、エラグ酸、ルシノール、トラネキサム酸、バイカレイン、アデノシン及びそのリン酸ナトリウム塩、アスタキサンチン、鹿角霊芝、油溶性甘草、ラベンダー、ルムプヤン、ワレモコウ、レスベラトロール、霊芝及びそれらのエキス、チンキ或いはそれらに含まれる成分等が挙げられる。

[0028] 抗シワ成分としては、特に限定されないが、例えば、レチノール、レチノイン酸、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノールなどのレチノイド、クエン酸、フルーツ酸、グリコール酸、乳酸などの α -ヒドロキシ酸、 α -ヒドロキシ酸コレステロール、ルチン糖誘導体、N-メチルセリン、エラスチン、コラーゲン、セリシン、ツボクサエキス、黄金エキス、等が挙げられる。

[0029] 抗炎症成分としては、特に限定されないが、例えば、グリチルレチン酸、グリチルレチン酸2K、アラントイン、イプシロン-アミノカプロン酸、アズレン、シコニン、トラネキサム酸及びオウレン、甘草、テルミナリア、セイヨウノコギリソウ、シコン、ヒレハリ草、アロエ、ブッチャーブルーム、マロニエ、モモ葉、ビワ葉及びそれらのエキス、チンキ或いはそれらに含まれる成分などが挙げられる。

[0030] 血行促進成分としては、特に限定されないが、例えば、ビタミンE類、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、ニコモール、カフェイン、カプサイシン、ノナン酸バニリルアミド、ショウガオール、ジンゲロール、等が挙げられる。

[0031] 抗菌成分としては、特に限定されないが、例えば、イソプロピルメチルフェノール、トリクロサン、トリクロカルバン、トリクロロヒドロキシフェノール、ハロカルバン、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等のカチオン界面活性剤、感光素、酸化亜鉛、酸化チタン、キチン、キトサン、ヒノキチオール及びアニス、等が挙げられる。

[0032] 抗そう痒成分としては、特に限定されないが、例えば、塩酸ジフェンヒドラミン、マレイン酸クロルフェニラミン、クロタミトン、グリチルリチン酸類、メントール、カンファー、ローズマリー油、カプサイシン、ノナン酸バ

ニリルアミド、ジブカイン等が挙げられる。

[0033] ビタミン類としては、特に限定されないが、例えば、油溶性ビタミン類としてビタミンA油、肝油、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール、レチノール、デヒドロレチノール、ビタミンA₃、レチノイン酸、ビタミンD、ビタミンD₂（エルゴカルシフェロール）、ビタミンD₃（コレカルシフェロール）、ビタミン誘導体、ビタミンE（トコフェロール）、酢酸d \l - α -トコフェロール、d \l - α -トコフェロール、酪酸トコフェロール、ニコチン酸トコフェロール、ニコチン酸ベンジルエステル、天然ビタミンE、ビタミンK、ビタミンU等が挙げられる。又、水溶性ビタミン類として、ビタミンB₁（サイアミン）、ビタミンB₂（リボフラビン酪酸エステル）、ビタミンB₆（ジカプリル酸ピリドキシン、ジパルミチン酸ピリドキシンなど脂肪酸エステル）、ビタミンB₁₂（コバラミン）、ビタミンB₁₃、ビタミンB₁₄、ビタミンB₁₅（パンガミン酸）、葉酸、カルニチン、チオクト酸、パントテニールアルコール、パントテニールエチルエーテル、パントテン酸、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、コリン、イノシトール、ビタミンC（アスコルビン酸）、ステアリン酸アスコルビル、パントテン酸アスコルビル、ジパルミチン酸アスコルビル、ビタミンH（ビオチン）、ビタミンP（ヘスペリジン）、アプレシア、等が挙げられる。

[0034] 抗酸化成分としては、特に限定されないが、例えば、アントシアニン、カテキン、緑茶ポリフェノール、りんごポリフェノールなどのポリフェノール類、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸硫酸ナトリウム、 β -カロチン、アスタキサンチンなどのカロテノイド、トコフェロール類、酢酸トコフェロール、天然ビタミンE、トコモノエノール、トコトリエノール、クルクミンなどの β -ジケトン、セサミン、セサモリンなどのリグナン、オイゲノールなどのフェノール、等が挙げられる。

抗アレルギー成分としては、特に限定されないが、例えば、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸2K、などのグリチルレチン酸誘導体、甘草、クロレラ、コンフリー、ボタンピ、フユボダイジュ、エンメイソウ、セージ、シソ

、ヨモギ及びそれらのエキス、チンキ或いはそれらに含まれる成分等が挙げられる。

[0035] オイル成分としてはオリーブオイル、スクワラン、スクワレン、パラフィンオイル、等が挙げられる。オイル成分を添加すると、アルコゲルシートの皮膚への感触が良くなる。多量に添加すると相分離を起こしがちであるので、本発明のアルコゲルシート中のオイル成分の量は5質量%以下が好ましい。

[0036] 本発明の化粧用アルコゲルシートは、カルボキシ基含有水溶性高分子、酸及び多価アルコールを水に均一に溶解し、目的とする形態となるように水分を適度に乾燥・蒸散させてゲルシートとし、その後水溶性不織布等上に積層して製造することができる。

具体的には、カルボキシ基含有水溶性高分子と多価アルコールと酸とを含む水溶液をプロペラ式回転型攪拌装置で混和し調製する。この調製した水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一の厚みになるように塗布し、温風で乾燥することにより、透明で、均一な厚みのゲルシートを製造する。前記水溶液の乾燥工程においては、ゲルの含水量が40質量%以下となるように乾燥させる。好ましくは、30質量%以下である。その後の水溶性不織布等とゲルシートとの一体化の工程中にゲルの乾燥が進行する可能性があるからである。

[0037] その後、水溶性不織布等をラミネートし、圧着して不織布とゲルシートを一体化する。ゲルシート中には30質量%以下ではあるが水分を含んでおり、かつ、不織布又はフィルムは水溶性であるので、圧着によりゲルシート中の水分及び有価成分が不織布等に移行しゲルシートと不織布等は一体化されたシートとなる。その後ゲルシートを裁断して円形、楕円形、勾玉状、フェイス状とし、これをシート状化粧料として製品とする。不織布等は水溶性を助長するためにグリセリンなどの多価アルコールを含んでもよい。

本発明における不織布は目付量5～100g/m²が適当であり、フィルムの場合は5～50μmの厚さが好ましい。

[0038] 本発明の化粧用ゲルシートの厚みは、ゲルシート単体が40～600 μm 、好ましくは80～250 μm 、であり、全体としての本発明の化粧用ゲルシートの厚みは、50～700 μm 、好ましくは100～350 μm である。

[0039] 本化粧用アルコゲルシートを顔に適用すると、空気中の水蒸気が不織布を通過して多価アルコールと反応し、あるいは顔の表面の水分を吸収して、発熱し顔面に温感を与える。

本化粧用アルコゲルシートを顔に適用後適量の水を与えてマッサージすると、顔面に温感を与えつつアルコゲルシートは次第に溶解する。水分量が増え、pH値が上昇するためにゲルが溶解するためである。水溶性不織布等は水の供給によりゲルと同時に溶解する。

発明の効果

[0040] 本発明の化粧用アルコゲルシートは、水は必須成分ではなく、多価アルコール中にカルボキシ基含有水溶性高分子がゲル化して存在している。このような化粧用アルコゲルシートは次のような特徴を有する。

(1) 水を少量しか含まないので微生物の繁殖に適さず、防腐剤を必要としない。

(2) 主成分が多価アルコールであり、本アルコゲルシートを皮膚に適用し水(お湯)でマッサージすれば、アルコールが水和により発熱し肌に心地よい感覚をあたえる。

(3) 水に不安定な化粧品有効成分の安定性が増す。

[0041] 本発明の化粧用アルコゲルシートは、水溶性高分子や多糖類本来の優れた特長を活用している。化学架橋をしないカルボキシ基含有水溶性高分子ゲルは、皮膚に適用後少量の水を加えると多価アルコールの水和による温感が発生し、マッサージするとゲルが溶解し配合成分が皮膚に浸透する。その後水で洗い流しても効果は持続し、皮膚に温感、うるおい感とすべすべ感を与える。そのため美容分野に用いる材料として有用である。従来型ハイドロゲルシートではこのような効果が見られない。

[0042] 本発明の化粧用アルコゲルシートは、水溶性不織布等上に積層したので、機械的強度が増し、従来品より取り扱いやすくなった。

発明を実施するための形態

[0043] 以下に実施例を例示して本発明を説明するが、もとより本発明は実施例に限定されるものではない。

[0044] (実施例 1～6、比較例 1, 2 の製造法)

カルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸の水溶液を、表 1 に記載の配合比 (質量部) によりプロペラ式回転型攪拌装置で攪拌混合して原料水溶液を調製した。トコフェロールやアプレシエは少量のエタノールに溶解させて添加した。調製した原料水溶液を 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一の厚みとなるよう塗布し、ギアオープンで 80℃、5～30 分間乾燥し、約 200 μm の厚みの化粧用ゲルシートした。水溶性不織布上に水溶性粘着剤溶液を乾燥後の厚さ約 10 μm に塗布し 80℃で 20 分乾燥させその上にゲルシートをかぶせてローラーで圧着しゲルシートと不織布等をラミネートした。

実施例 1～5 においては水溶性不織布を用い、実施例 6 においては水溶性フィルムを用いた。得られたシートを裁断して各種の評価に供した。

[0045] [表1]

化粧用アルコゲルシート製造のための原料水溶液の組成と pH の表

構成成分	カルボキシ基含有水溶性高分子							酸			有価成分		水	原料水溶液 pH
	キサ ンタ ンガ ム	ゲラ ンガ ム	アル ギン 酸	ヒア ルロ ン酸	ポリ アク リル 酸	グリ セリ ン	エチ レン グリ コール	クエ ン酸	乳酸	塩酸	トコ フェ ノール	アプ レシ エ		
実施例														
1	1					80				0.5			120	3.4
2		1				60			0.9		0.05		120	3.5
3			1			50		0.6					120	3.6
4				1		60		0.6					90	3.5
5					1		50	0.5				0.05	100	3.2
6				1		60		0.5			0.05		100	3.2
比較例														
1	1					80				0.5			120	3.4
2		1				60			0.9		0.05		120	3.5

[0046] 各原料の規格及び入手先は次の通りである。ヒアルロン酸は分子量約 80

万（キッコーマンバイオケミファ株式会社製FCH-80）を用いた。その他の原料として、グリセリン（濃グリセリン、ミヨシ油脂株式会社）、クエン酸（ナカライテクス株式会社）、パルミチン酸アスコルビルリン酸3ナトリウム（アプレシエ、昭和電工株式会社）、トコフェノール（ナカライテクス株式会社）、キサントガム（三晶株式会社）、ゲランガム（和光純薬株式会社）、カルボキシメチルセルロースはCMC1260（大セルファイネム株式会社）、アルギン酸（キッコーマンバイオケミファ株式会社）を用いた。乳酸、エチレングリコール、塩酸及び酢酸は試薬特級（ナカライテクス株式会社）を用いた。水溶性不織布は、水溶性PVOH、G-Polymer、目付量=30g/m²（日本合成化学工業株式会社）を用いた。水溶性フィルムはソルブロンTS（厚さ30μm）（株式会社アイセロ）を用いた。水溶性粘着剤はリキダインAR-2090（ビッグテクノス株式会社）を用いた。

塩酸及び酢酸の量は、水溶液試薬からの換算質量部である。

[0047] （製造された多糖類ゲルシートの性状比較）

実施例1～6、及び比較例1～2の多糖類ゲルシートの評価結果を表2にまとめる。なお、比較例のゲルは水分が多くシートではなく液体であったため、ゲルシートを前提とする各種試験を実施することは無意味であったので評価を実施しなかった。

1. 性状観察結果

肉眼及び感触による柔軟性、弾性に関する観察結果を示す。Aは柔軟性、弾性、すべて十分。Bは柔軟性十分、弾性弱いが実用上差し支えない。Cはゲルではなく液体状態。

2. 水分量測定結果

ゲル中の含水量の測定結果を示す。含水量の測定は試料を90℃で1時間加熱し加熱前後の質量減少から求めた。

[0048] 3. 皮膚密着性試験結果

多糖類ゲルシート（2cm×2cm）をヒトボランティア前腕内側に適用

する時皮膚への密着性の結果を示す。Aはよく密着したことを示す

4. 温感試験結果

多糖類ゲルシート（2cm×2cm）をヒトボランティア前腕内側に適用する時皮膚への温感の結果を示す。Aは高い温感を皮膚に感じたことを、Bは温感を多少感じたことを示す、

[0049] 5. 溶解性試験

ヒトボランティアの前腕部に多糖類ゲルシート（2cm×2cm）を適用し1mlの水を滴下して3分間シート上からマッサージしゲルの溶解性を観察した。Aは完全に溶解したことを示す

6. 取り扱い性試験

Aはシートの機械的強度が強く多少不注意に取り扱ってもゲルシートが破れることがなく、取り扱いがきわめて容易であることを示す

[0050] [表2]

化粧品用アルコゲルシートの性質と試験結果の表

		乾燥時間(分)	水分量質量%	性状	皮膚密着性試験	温感試験	溶解性試験	取扱性試験
実施例	1	30	9.4	A	A	A	A	A
	2	30	9.2	A	A	A	A	A
	3	25	18.5	A	A	A	A	A
	4	25	17.8	A	A	A	A	A
	5	20	25.6	B	A	B	A	A
	6	25	18.5	A	A	A	A	A
比較例	1	10	55.6	C	実施不能			
	2	5	77.4	C	実施不能			

[0051] 表1より、水溶液組成は、実施例及び比較例のいずれの場合も、アルコゲルシートの原料溶液としては好適であることがわかる。

表2より、アルコゲルが安定に生成するためには、水分を30質量%以下、好ましくは20質量%以下となるよう乾燥する必要があることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性不織布もしくは水溶性フィルムと、
該水溶性不織布上もしくは水溶性フィルム上に保持されたカルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸を必須構成成分とするアルコゲルとを有する化粧用アルコゲルシート。
- [請求項2] 前記アルコゲルの含水量が30質量%以下である請求項1に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項3] 前記アルコゲルの含水量が20質量%以下である請求項1に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項4] 前記カルボキシ基含有水溶性高分子がカルボキシ基含有多糖類であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項5] 前記カルボキシ基含有水溶性高分子1質量部に対し、前記多価アルコール含量が10～1000質量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項6] 皮膚貼付により発熱することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項7] 前記カルボキシ基含有多糖類が、キサンタンガム、ゲランガム、アルギン酸、ヒアルロン酸及びカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれる1又は複数の化合物であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項8] 前記多価アルコールが、グリセリンであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項9] 前記酸が、クエン酸、酒石酸、乳酸及び塩酸からなる群から選ばれる1又は複数の化合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の化粧用アルコゲルシート。
- [請求項10] カルボキシ基含有水溶性高分子、多価アルコール及び酸を必須成分として含む水溶液をフィルム上に塗布するか又はトレイに流し込み、

含水量が30質量%以下となるように乾燥させ、水溶性不織布もしくは水溶性フィルムをラミネートして化粧用アルコゲルシートを製造することを特徴とする化粧用アルコゲルシートの製造方法。

[請求項11] 前記アルコゲルシートを製造するにあたり、該水溶液中の前記酸の含有量が、該水溶液のpHを2.0～4.5とするに適当な量であることを特徴とする請求項10に記載の化粧用アルコゲルシートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/73(2006.01)i, A61K8/20(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/365
(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/122433 A1 (CosMED Pharmaceutical Co., Ltd.), 20 August 2015 (20.08.2015), claims 1 to 4, 6 to 12; paragraph [0036]; examples & US 2017/0007509 A1 claims 1 to 4, 6 to 12; paragraphs [0063] to [0064]; examples & EP 3108870 A1	1-11
Y	JP 2002-212027 A (Toshin Kagaku Co., Ltd.), 31 July 2002 (31.07.2002), claims 1, 5; paragraphs [0004] to [0005], [0008]; example 5 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 June 2017 (20.06.17)	Date of mailing of the international search report 04 July 2017 (04.07.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/002091 A1 (Ritapharma Co., Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims 1 to 2, 4, 8 to 9, 13 to 14; paragraphs [0020], [0037], [0039] to [0040], [0044] to [0046], [0055]; examples 1, 15 & US 2016/0081906 A1 claims 1 to 2, 4, 8 to 9, 13 to 14; paragraphs [0042], [0059], [0061] to [0062], [0066] to [0068], [0104]; examples 1, 15 & EP 3017808 A1	1-11
A	JP 11-228340 A (Nitto Denko Corp.), 24 August 1999 (24.08.1999), claims 1, 4; examples (Family: none)	1-11
A	JP 63-297320 A (Nitto Denko Corp.), 05 December 1988 (05.12.1988), claims; examples; fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2012-214454 A (Shiseido Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claim 1; paragraph [0009]; fig. 1 & US 2014/0005615 A1 claim 1; paragraph [0032]; fig. 1 & EP 2692336 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/73(2006.01)i, A61K8/20(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/365(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/122433 A1 (コスメディ製薬株式会社) 2015.08.20, 請求項 1-4, 6-12, [0036], 実施例 & US 2017/0007509 A1, 請求項 1-4, 6-12, [0063]-[0064], 実施例 & EP 3108870 A1	1-11
Y	JP 2002-212027 A (東振化学株式会社) 2002.07.31, 請求項 1, 5, [0004]-[0005], [0008], 実施例 5 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

20.06.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松村 真里

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

5375

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/002091 A1 (株式会社リタファーマ) 2015. 01. 08, 請求項 1-2, 4, 8-9, 13-14, [0020], [0037], [0039]-[0040], [0044]-[0046], [0055], 実施例 1, 15 & US 2016/0081906 A1, 請求項 1-2, 4, 8-9, 13-14, [0042], [0059], [0061]-[0062], [0066]-[0068], [0104], 実施例 1, 15 & EP 3017808 A1	1-11
A	JP 11-228340 A (日東電工株式会社) 1999. 08. 24, 請求項 1, 4, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 63-297320 A (日東電工株式会社) 1988. 12. 05, 特許請求の範囲, 実施例, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-214454 A (株式会社資生堂) 2012. 11. 08, 請求項 1, [0009], 図 1 & US 2014/0005615 A1, 請求項 1, [0032], 図 1 & EP 2692336 A1	1-11