

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5920777号
(P5920777)

(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016. 5. 18)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.

F 1

A 6 1 K	8/37	(2006. 01)	A 6 1 K	8/37
A 6 1 K	8/60	(2006. 01)	A 6 1 K	8/60
A 6 1 K	8/39	(2006. 01)	A 6 1 K	8/39
A 6 1 K	8/49	(2006. 01)	A 6 1 K	8/49
A 6 1 K	8/19	(2006. 01)	A 6 1 K	8/19

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-114228 (P2012-114228)
 (22) 出願日 平成24年5月18日 (2012. 5. 18)
 (65) 公開番号 特開2013-241347 (P2013-241347A)
 (43) 公開日 平成25年12月5日 (2013. 12. 5)
 審査請求日 平成27年4月30日 (2015. 4. 30)

(73) 特許権者 391021031
 株式会社ダイゾー
 大阪府大阪市港区福崎3丁目1番201号
 (74) 代理人 100072213
 弁理士 辻本 一義
 (74) 代理人 100119725
 弁理士 辻本 希世士
 (74) 代理人 100168790
 弁理士 丸山 英之
 (72) 発明者 高嶋 比奈
 茨城県猿島郡五霞町川妻1186番地 株
 式会社ダイゾー エアゾール事業部 東京
 工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性エアゾール組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 14 ~ 22 の脂肪酸と、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ソルビトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、及び、それら多価アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物から選ばれる一のアルコールとのエステルであり、HLB が 2 ~ 9 である非イオン性界面活性剤、及び、水とを有し、油分を含有せず、粘度が 20 で 1 ~ 300 mPa・s である水性原液と、

圧縮二酸化炭素と、を含有することを特徴とする発泡性エアゾール組成物。

10

【請求項 2】

吐出により形成された泡の密度が 0.10 ~ 0.28 g/cm³ であることを特徴とする請求項 1 に記載の発泡性エアゾール組成物。

【請求項 3】

25 で前記非イオン性界面活性剤の一部が析出していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の発泡性エアゾール組成物。

【請求項 4】

前記非イオン性界面活性剤に用いられる前記アルコールが、ソルビタンであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の発泡性エアゾール組成物。

【請求項 5】

20

前記水性原液中に 0 . 1 ~ 2 0 質量%のアルコール類が含有されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の発泡性エアゾール組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エアゾール組成物に関する。さらに詳しくは、使用感にすぐれ、発泡性がよく吐出後すぐに発泡する即起泡性であり、かつ泡の持続性が良好で、しかも軽い泡質のフォームを形成し得るエアゾール組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

従来、圧縮ガスを噴射剤とした発泡性のエアゾール組成物が種々提案されている。例えば、吐出直後に発泡した泡が素早く消えるエアゾール組成物や、吐出してもしばらく泡として保持しうるエアゾール組成物など種々提案されている。

【0003】

具体的には、特許文献 1 には、1 価の低級アルコールと、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型の非イオン性界面活性剤と、水と、圧縮ガスとを含有するなどして、吐出直後に消泡するエアゾール組成物が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、水を必須の成分として有し、脂肪族アルコール、脂肪酸、油脂成分、多価アルコールなどを適宜有し、20 での粘度が 500 ~ 8000 cps である水性原液と、圧縮ガスとを含有するエアゾール組成物が開示されている。

20

【0005】

さらには、特許文献 3 には、任意の HLB を有する親油性の界面活性剤と、炭化水素等の油成分と、水とからなる原液に、圧縮ガスを任意の濃度で溶解したエアゾール組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開昭 58 - 189106 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 247115 号公報

30

【特許文献 3】特開 2001 - 181609 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 に記載のエアゾール組成物では、当該組成物を吐出した直後にシュワシュワと音を立てて発泡するが、すぐに消泡するために、十分に泡を塗り広げることができず、急いで塗り広げても消泡し液体となり、液体として垂れる問題があった。

【0008】

また、特許文献 2 に記載のエアゾール組成物では、種々の化合物を含有する水性原液を所定の粘度範囲に調整し、圧縮ガスの濃度とのバランスにより、吐出された組成物において、圧縮ガスが直ちに気化することを抑制し、徐々に気化して緩やかに起泡するクリーム状の泡を形成させているが、素早く起泡し、クリーム状よりもさらに軽い泡質のフォームを形成することは困難であった。

40

【0009】

さらに、特許文献 3 に記載のエアゾール組成物では、所定量の親油性界面活性剤と、油成分と、水とを有する原液と、所定量の圧縮ガスとを含有することにより、吐出された組成物において、圧縮ガスが直ちに気化し、素早く起泡するクリーム状の泡を形成させることができるが、油成分を含み、さらに、原液の粘度が数百 cps 以上あるため、やはりクリーム状よりもさらに軽い泡質のフォームを形成することは困難であった。

【0010】

50

そこで、本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、使用感にすぐれ、発泡性がよく吐出後すぐに発泡する即起泡性であり、かつ泡の持続性が良好で、しかも伸展性を有し、従来のクリーム状よりも軽い泡質のフォームを形成し得るエアゾール組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

(1) すなわち、本発明の発泡性エアゾール組成物は、炭素数14～22の脂肪酸と、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ソルビトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、及び、それら多価アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物から選ばれる一のアルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤、及び、水とを有し、油分を含有せず、粘度が20で1～300mPa・sである水性原液と、圧縮二酸化炭素と、を含有することを特徴とする発泡性エアゾール組成物である。

10

【0012】

(2) そして、吐出により形成された泡の密度が0.10～0.28g/cm³であることを特徴とする前記(1)に記載の発泡性エアゾール組成物である。

【0013】

(3) そして、25で前記非イオン性界面活性剤の一部が析出していることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の発泡性エアゾール組成物である。

20

【0014】

(4) そして、前記非イオン性界面活性剤に用いられる前記アルコールが、ソルビタンであることを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載の発泡性エアゾール組成物である。

(5) そして、前記水性原液中に0.1～20質量%のアルコール類が含有されていることを特徴とする前記(1)から(4)のいずれかに記載の発泡性エアゾール組成物である。

【発明の効果】

【0015】

30

以上、本発明によれば、使用感にすぐれ、発泡性がよく吐出後すぐに発泡する即起泡性であり、かつ泡の持続性が良好で、しかも伸展性を有し、従来のクリーム状よりも軽い泡質のフォームを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の発泡性エアゾール組成物に関する実施形態について詳しく説明する。なお、説明中における範囲を示す表記は、上限と下限を含有するものである。

【0017】

前記したように、本発明は、炭素数14～22の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤、及び、水とを有し、粘度が1～300mPa・sである水性原液と、圧縮二酸化炭素と、を含有されてなる組成物である。

40

【0018】

特定の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、特定のHLBを有する非イオン性界面活性剤、及び、水とを有し、特定の粘度に調整された水性原液に、圧縮二酸化炭素を含有させることにより、発泡性がよく、吐出後すぐに発泡する即起泡性を有し、さらに、形成された泡が前記の非イオン性界面活性剤に保持されるため、従来のクリーム状よりも軽い泡質のフォームを形成し得るのである。このような軽い泡質のフォームを形成することにより、保湿剤、洗浄剤、育毛剤、スタイリング剤、トリートメント剤、染毛剤、冷却剤、制汗剤、消臭剤、忌避剤、消炎鎮痛剤、収斂剤などの種々の製品に

50

において、吐出後に使用者に対して、従来とは異なる柔らかく軽い官能を付与することができる。

【 0 0 1 9 】

前記の炭素数 1 4 ~ 2 2 の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、H L B が 2 ~ 9 である非イオン性界面活性剤は、水と混合し所定の粘度となる水性原液を構成し、エアゾール組成物の発泡性を向上し、さらに、軽い泡質であっても泡の持続性を向上させる成分である。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、炭素数 1 4 ~ 2 2 の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルである。炭素数 1 4 ~ 2 2 の脂肪酸としては、ミリスチン酸、ペンデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキジン酸、ベヘン酸などが好ましい。また、分岐鎖を有する多官能アルコールとしては、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ソルビトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、及び、それら多価アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物などが好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、さらにグリフィンの式より算出される水と油への親和性の程度を表す値、すなわち、H L B が 2 ~ 9 である。さらには、H L B が 4 ~ 7 であることが好ましい。一般に、使用する非イオン性界面活性剤の H L B が高いほどフォームの泡質が柔らかくなり、逆に使用する非イオン性界面活性剤の H L B が低いほどフォームの泡質が固くなるところ、H L B が、2 ~ 9 の範囲にあると、吐出後の発泡性が良く、さらに泡の持続性を向上させることができる。

【 0 0 2 2 】

本発明に用いられる炭素数 1 4 ~ 2 2 の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、H L B が 2 ~ 9 である非イオン性界面活性剤の代表例としては、例えば、ソルビタンモノパルミテート (H L B : 6 . 7、フレーク状)、ソルビタンモノステアレート (H L B : 4 . 7、フレーク状)、ソルビタンセスキステアレート (H L B : 4 . 2、フレーク状)、ソルビタントリステアレート (H L B : 2 . 1、フレーク状) などのソルビタン脂肪酸エステル；グリセリルモノミリステート (H L B : 3 . 5、フレーク状)、グリセリルモノステアレート (H L B : 4 . 0、フレーク状) などのグリセリン脂肪酸エステル；デカグリセリルトリステアレート (H L B : 7 . 5、フレーク状)、デカグリセリルペンタステアレート (H L B : 3 . 5、フレーク状)、デカグリセリルデカステアレート (H L B : 3 . 0、フレーク状) などのデカグリセリン脂肪酸エステル；ジグリセリルモノステアレート (H L B : 5 . 0、固形状)、テトラグリセリルモノステアレート (H L B : 6 . 0、フレーク状)、テトラグリセリルトリステアレート (H L B : 4 . 1、フレーク状)、テトラグリセリルペンタステアレート (H L B : 2 . 3、フレーク状)、ヘキサグリセリルモノステアレート (H L B : 9 . 0、プレート状)、ヘキサグリセリルトリステアレート (H L B : 2 . 5、フレーク状)、ヘキサグリセリルペンタステアレート (H L B : 3 . 2、フレーク状) などのポリグリセリン脂肪酸エステル；プロピレングリコールモノステアレート (H L B : 3 . 5、固形状) などのプロピレングリコール脂肪酸エステル；ペンタエリスリトールステアレート (H L B : 2 . 0、フレーク状) などのペンタエリスリトール脂肪酸エステル；P O E (6) ソルビタンヘキサステアレート (H L B : 3 . 0、固形状) などのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどがあげられ、これらは単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。このような、2 0 ~ 2 5 の常温で固化しやすい脂肪酸と、分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、所定の H L B である非イオン性界面活性剤により、吐出後に発泡させ、軽い泡質のフォームを形成しても泡の持続性を向上させることができる。また、本発明に用いる非イオン性界面活性剤は、分岐鎖を有する多官能アルコールを用いているため分子量に分布を持つ。

そのため、発泡性エアゾール組成物としたときには、圧縮二酸化炭素が水性原液に溶解することにより、原液のpHが酸性になり、20～25の常温で当該非イオン性界面活性剤の一部が、すなわち、親水性の低い当該非イオン性界面活性剤が、析出する場合があるが、吐出後に発泡させ、軽い泡質のフォームを形成しても泡の持続性を向上させることができる。

【0023】

前記非イオン性界面活性剤のなかでも、本発明の発泡性エアゾール組成物から形成される軽い泡質ながら泡の持続性の良いフォームを形成し得るソルビタン脂肪酸エステルが好ましい。なお、前記非イオン性界面活性剤は、常温での状態がフレーク状、固形状、ペースト状などのものが好ましい。

10

【0024】

また、前記非イオン性界面活性剤の含有量は、水性原液中0.1～10質量%であることが好ましく、さらには0.5～7質量%であることが好ましい。前記非イオン性界面活性剤の含有量が、この範囲にあると、吐出後に発泡させ、泡の持続性を向上させ、さらに塗布面でのべたつきを抑えることができる。

【0025】

本発明に用いられる水は、蒸留、濾過、イオン交換などの手法で精製された水である精製水、さらにその精製水を紫外線照射などにより滅菌、又は、殺菌された滅菌精製水、又は、殺菌精製水、また、一部精製を簡略化した工業用精製水、或いは、ミネラル分が含まれ硬度が高い海水、海洋深層水などである。

20

【0026】

また、前記水の含有量は、水性原液中50～99.5質量%であることが好ましく、さらには60～99質量%であることが好ましい。前記水の含有量が、この範囲にあると、吐出後の発泡性が良好であり、他の成分を含有させ易い。

【0027】

なお、前記水性原液には、上述した成分以外にも、他の界面活性剤、種々の有効成分、アルコール類、水溶性高分子、油分、粉体、香料、着色料などを含有することができる。

【0028】

他の界面活性剤としては、炭素数14～22の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤以外の非イオン性界面活性剤、陰イオン型界面活性剤、陽イオン型界面活性剤、両性型界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、天然界面活性剤などが好ましく、これらの中から、単独でまたは適宜2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0029】

炭素数14～22の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤以外の非イオン性界面活性剤としては、たとえば、POEモノラウレート、POEモノステアレート、POEモノオレエートなどのポリオキシエチレン脂肪酸エステル、POEソルビタンモノラウレート、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタンモノオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、POEグリセリルモノステアレート、POEグリセリルモノオレエートなどのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、POEソルビットモノラウレート、POEソルビットテトラステアレート、POEソルビットテトラオレエートなどのポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、POEセチルエーテル、POEステアリルエーテル、POEオレイルエーテル、POEラウリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POEオクチルドデシルエーテル、POEイソセチルエーテル、POEイソステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル、POE・POPセチルエーテル、POE・POPデシルテトラデシルエーテルなどのポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、デカグリセリルモノラウレート、デカグリセリルモノミリスレート、デカグリセリルモノステアレート、デカグリセリルモノオレエート、デカグリセリルジオレエート、ヘキサグリセリルモノラウレート、ヘキサグリセリルモノステアレート、ヘ

40

50

キサグリセリルモノオレートなどのポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

前記陰イオン型界面活性剤としては、たとえばアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N - アシルアミノ酸塩、N - アシルメチルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、セッケン用素地、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウムなどの高級アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシンナトリウムなどのN - アシルサルコシン酸、N - ミリストイル - N - メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリッドナトリウム、ラウリルメチルタウリッドナトリウムなどの高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸などのリン酸エステル塩、ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、N - ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N - ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N - ミリストイル - L - グルタミン酸モノナトリウムなどのN - アシルグルタミン酸塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウムなどの高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、ロート油などの硫酸化油、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルカルボン酸塩、 - オレフィンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、二級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム、N - パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン、カゼインナトリウムなどが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記陽イオン型界面活性剤としては、たとえばアルキルアンモニウム塩、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジステアリルジメチルアンモニウムなどのジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化ポリ(N, N - ジメチル - 3, 5 - メチレンピペリジニウム)、塩化セチルピリジニウムなどのアルキルピリジニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩などのアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモルホニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウムなどが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

前記両性型界面活性剤としては、たとえば酢酸ベタイン、イミダゾリウムベタイン、2 - ウンデシル - N, N, N - (ヒドロキシエチルカルボキシメチル) - 2 - イミダゾリンナトリウム、2 - ココイル - 2 - イミダゾリニウムヒドロキサイド - 1 - カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩などのイミダゾリン系両性型界面活性剤、2 - ヘプタデシル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタインなどのベタイン系両性型界面活性剤などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

前記シリコーン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)・メチルポリシロキサン共重合体などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

前記天然界面活性剤としては、たとえばレシチン、サポニン、大豆リン脂質、大豆リゾリン脂質液などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前記の他の界面活性剤の含有量は、水性原液中 0 . 0 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、さらには 0 . 1 ~ 8 質量%であることが好ましい。他の界面活性剤の含有量がこの範囲にあると、吐出した水性原液の発泡する速さや、形成された泡の持続性を調整することができる。

【 0 0 3 6 】

また、前記の種々の有効成分としては、1 メントール、カンフル、ミントオイルなどの清涼剤、コラーゲン、キシリトール、ソルビトール、ヒアルロン酸、乳酸ナトリウム、DL - ピロリドンカルボン酸塩、ケラチン、カゼイン、レシチン、尿素、アロエエキスなどの保湿剤、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アルキルコポリマーAMP、(アクリル酸アルキル/ジアセトンアクリルアミド)コポリマーAMP、(アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリル酸メトキシエチル)コポリマー、(アクリレート/アクリル酸アルキル/メタクリル酸エチルアミノオキシド)コポリマー、ビニルピロリド/N, N - ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体ジエチル硫酸塩、(アクリル酸オクチルアミド/アクリル酸ヒドロキシプロピル/メタクリル酸ブチルアミノエチル)コポリマー、N - ビニルピロリドン/メタクリルアミド/N - ビニルイミダゾール共重合体、(ジメチルアクリルアミド/アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリル酸メトキシエチル)コポリマーなどのスタイリング用樹脂；ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、パラメトキシケイ皮酸 2 エチルヘキシル、エチルヘキシルトリアゾン、オキシベンゾンなどの紫外線吸収剤、グリシン、アラニン、ロイシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニンなどのアミノ酸、パントテン酸カルシウム、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、アスコルビン酸ナトリウムなどのビタミン類、クロタミトン、d カンフルなどの鎮痒剤、サリチル酸メチル、インドメタシン、ピロキシカム、フェルピナク、ケトプロフェンなどの消炎鎮痛剤、オキシコナゾール、クロトリマゾール、スルコナゾール、ピフォナゾール、ミコナゾール、イソコナゾール、エコナゾール、チオコナゾール、ブテナフィン、およびこれらの塩酸塩、硝酸塩、酢酸塩などの抗真菌剤、アラントインヒドロキシアルミニウム、タンニン酸、クエン酸、乳酸などの収斂剤、アラントイン、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸ジカリウム、アズレンなどの抗炎症剤、塩酸ジブカイン、塩酸テトラカイン、リドカイン、塩酸リドカインなどの局所麻酔剤、ジフェンヒドラミン、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などの抗ヒスタミン剤、パラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化クロルヘキシジン、感光素、パラクロルメタクレゾールなどの殺菌消毒剤、N, N - ジエチル m トルアミド(ディート)、カプリル酸ジエチルアミド、ハーブエキスなどの害虫忌避剤、緑茶エキス、柿タンニン、銀などの消臭成分などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記種々の有効成分の含有量は、水性原液中それぞれ 0 . 0 1 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、さらには 0 . 1 ~ 8 質量%であることが好ましい。前記種々の有効成分の含有量がこの範囲にあると、水性原液の発泡を阻害することなく、付着後に種々の有効成分に起因する効果を発現することができる。

【 0 0 3 8 】

前記アルコール類としては、エタノール、イソプロパノールなどの1価アルコールや、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ヘキシレングリコールなどの2価アルコール、グリセリンなどの3価アルコールが挙げられる。また、これらの中から、単独でまたは適宜2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 3 9 】

前記アルコール類の含有量は、水性原液中 0 . 1 ~ 2 0 質量%であることが好ましく、さらには 0 . 5 ~ 1 5 質量%であることが好ましい。前記アルコール類の含有量がこの範

10

20

30

40

50

囲にあると、吐出した水性原液の発泡する速さや、形成された泡の持続性を調整することができる。

【 0 0 4 0 】

前記水溶性高分子としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウムなどのセルロース系高分子、キサンタンガム、カラギーナン、アラビアゴム、トラガントゴム、カチオン化グアガム、グアガム、ジェランガム、ローカストビーンガムなどのガム質、デキストラン、カルボキシメチルデキストランナトリウム、デキストリン、ペクチン、デンプン、トウモロコシデンプン、コムギデンプン、アルギン酸ナトリウム、変性ポテトスターチ、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマーなどが挙げられる。また、これらの中から、単独でまたは適宜 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【 0 0 4 1 】

前記水溶性高分子の含有量は、水性原液中 0 . 0 5 ~ 5 質量%であることが好ましく、さらには 0 . 1 ~ 3 質量%であることが好ましい。前記水溶性高分子の含有量がこの範囲にあると、形成された泡の持続性を向上することができる。

【 0 0 4 2 】

前記油分としては、メドウフォーム油、オリーブ油、ツバキ油、トウモロコシ油、ヒマシ油、サフラワー油、ホホバ油、ヤシ油などの油脂、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸、セチルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコールなどの高級アルコール、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、イソオクタン酸セチル、ジネオペンタン酸メチルペンタンジオール、ジネオペンタン酸ジエチルペンタンジオール、ジ - 2 - エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジラウリン酸プロピレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、モノステアリン酸プロピレングリコール、モノオレイン酸プロピレングリコール、モノステアリン酸エチレングリコール、トリ 2 - エチルヘキサン酸グリセリル、トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリン、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、コハク酸ジエトキシエチル、リンゴ酸ジイソステアリルなどのなどのエステル油、メチルポリシロキサン、シクロペンタシロキサン、シクロヘキサシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシリコンオイル、流動パラフィン、イソパラフィンなどの炭化水素、およびこれらの混合物などが挙げられる。また、これらの中から、単独でまたは適宜 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

20

30

【 0 0 4 3 】

前記油分の含有量は、水性原液中 1 質量%以下であることが好ましい。前記油分の含有量がこの範囲にあると、付着したときに肌触りを滑らかにすると共に、水性原液の粘度が所望の範囲となり、軽い泡質のフォームを得られやすい。

40

【 0 0 4 4 】

前記粉体としては、タルク、カオリン、雲母、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸亜鉛、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、シリカ、ゼオライト、セラミックパウダー、炭粉末、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ウレタンパウダー、シリコンパウダー、ポリエチレンパウダーなどが挙げられる。また、これらの中から、単独でまたは適宜 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 4 5 】

前記粉体の含有量は、水性原液中 0 . 0 5 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、さらには 0 . 1 ~ 8 質量%であることが好ましい。前記粉体の含有量がこの範囲にあると、エアゾール容器の吐出通路内で目詰まりを起こすことなく、付着したときに肌触りを柔らかく

50

、又は、滑らかにすることができる。

【0046】

本発明の水性原液は、炭素数14～22の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤、及び、必要に応じて有効成分などの各種成分を水に溶解または分散させることで調整することができる。また、この水性原液の粘度は20で1～300mPa・sである。さらには、3～200mPa・sであることが好ましい。水性原液の粘度が、この範囲にあると、泡質がクリーム状のように重くならず、軽くすることができる。なお、粘度は、JIS Z 8803に記載の液体の粘度を測定する方法により、毛細管粘度計、落球粘度計、回転粘度計などにより測定される。

10

【0047】

また、前記水性原液は、エアゾール組成物中95～99.9質量%であることが好ましく、さらに96～99.5質量%であることが好ましい。水性原液の含有量が、この範囲にあると所望の軽い泡質のフォームを得られやすい。

【0048】

本発明に用いられる圧縮二酸化炭素は、エアゾール容器内では気体であり一部が水性原液中に溶解しており、吐出物を発泡させるために含有される。前記圧縮二酸化炭素の含有量は、エアゾール組成物中0.1～5質量%であることが好ましく、さらに0.5～4質量%であることが好ましい。圧縮二酸化炭素の含有量が、この範囲にあると吐出した水性原液を発泡させることができ、水性原液を最後まで容器から外部へ吐出することができ、さらには、容器内の圧力が高くなりすぎず容器の破裂などによる危険を防ぐことができる。

20

【0049】

また、本発明の発泡性エアゾール組成物において、二酸化炭素が水性原液に飽和溶解して平衡状態にあるときの圧力（平衡圧力）が、25において0.2～0.8MPaであることが好ましく、さらには0.3～0.7MPaであることが好ましい。当該圧力が、この範囲にあると、吐出した水性原液を発泡させることができ、水性原液を最後まで容器から外部へ吐出することができ、さらには、容器内の圧力が高くなりすぎず容器の破裂などによる危険を防ぐことができる。

【0050】

発泡性や、泡質の調整をするために亜酸化窒素、窒素ガス、圧縮空気などの圧縮ガスを加圧剤として含有しても良い。

30

【0051】

本発明のエアゾール組成物は、たとえば、耐圧性を有する容器に水性原液を充填してエアゾールバルブを固着し、バルブのステムから圧縮二酸化炭素を充填して、エアゾール容器内で水性原液に圧縮二酸化炭素の一部を溶解させて平衡状態にすることにより調製することができる。

【0052】

このようにして調整された本発明の発泡性エアゾール組成物は、エアゾール容器から吐出すると、水性原液に溶解していた圧縮二酸化炭素の体積が膨張し、発泡する。この吐出により形成された25での泡の密度が0.10～0.28g/cm³であることが好ましく、さらに0.15～0.27であることが好ましい。当該泡の密度が、この範囲にあると所望の軽い泡質のフォームを得られる。

40

【0053】

また、本発明の発泡性エアゾール組成物のpHは、25において3～6.5であることが好ましく、さらには3.5～6であることが好ましい。当該pHが、この範囲にあると、炭素数14～22の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、HLBが2～9である非イオン性界面活性剤の一部が析出し、吐出物が軽い泡質のフォームを形成することができる。

【実施例】

50

【 0 0 5 4 】

つぎに、本発明の発泡性エアゾール組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

水性原液、及び、その水性原液を用いたエアゾール組成物について、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 13 を、表 1、及び、表 2 に示す。水性原液を調製し、得られた水性原液をアルミニウム製の耐圧容器（満中量：100ml）に60g充填し、その後に耐圧容器にエアゾールバルブを固着し、エアゾールバルブから加圧剤を平衡圧力が0.6MPa（ゲージ圧）になるように充填し、吐出部材を取り付けることで、各種エアゾール製品を製造した。

10

【 0 0 5 6 】

なお、表 1 中の非イオン性界面活性剤において、POE、POPとの表記は、それぞれポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの意味であり、その後の括弧付きの数値は、それらポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの平均重合度を示している。また、表 1 中の各成分は

ソルビタンモノパルミテート：SP-10V（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

ソルビタンモノステアレート：SS-10V（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（2）セチルエーテル：BC-2（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（2）ステアリルエーテル：BS-2（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（2）ラウリルエーテル：BL-2（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

20

POE（5）ベベニルエーテル：BB-5（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（40）硬化ヒマシ油：HCO-40（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（20）POP（4）セチルエーテル：PBC-44（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

デカグリセリルモノラウレート：Decaglyn1-L（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

POE（20）ソルビタンモノステアレート：TL-10（商品名）日光ケミカルズ株式会社製

オリーブオイル：クロピュアOL（商品名）クロージャパン株式会社製

を使用した。

30

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	HLB	実施例					比較例												
		1	2	3	4		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
水性原液	ソルビタンモノパ ルミテート	1		1	1										2	1		1	
	ソルビタンモノステ アレート		1														1		1
	POE(2)セチル エーテル						1												
	POE(2)ステアリ ルエーテル							1											
	POE(2)ラウリル エーテル								1										
	POE(5)ベヘニル エーテル									1									
	POE(40)硬化ひ まし油										1								
	POE(20)POP (4)セチルエーテ ー											1							
	デカグリセリルモノ ラウレート												1						
	POE(20)ソルビ タンモノステアレ ー													1					
	油成分														2				
	アルコール			5															
	1,3- ブチレンジグリコー ル				5														
	精製水	99	99	94	94		99	99	99	99	99	99	99	99	96	99	99	99	99
	合計(質量%)	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】
【 表 2 】

		実施例				比較例												
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
エアゾール組成物	表1に対応して示す水性原液	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98.5	98.5	99.5	99.5
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
															1.5	1.5		
	窒素																0.5	0.5
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

試験例 1 (原液の粘度)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 1 3 の水性原液について、2 0 における粘度を回転粘度計により測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

試験例 2 (エアゾール組成物の析出)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 1 3 のエアゾール組成物について、2 5 にて析出物の有無を、目視にて確認した。析出物が視認されたものを、視認されなかったものを×として評価した。その結果を、表 3 に示す。

10

【 0 0 6 1 】

試験例 3 (吐出物の状態)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 1 3 の各種エアゾール組成物を充填したエアゾール製品を 2 5 の恒温水槽に 1 時間浸漬した、その後、エアゾール組成物を吐出し、発泡が収まった段階での泡質を、軽くキメの細かい泡であるものを、クリーム状の泡であるものを×、ほとんど発泡しなかったものを××として官能的に評価した。その結果を、表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

試験例 4 (吐出物の泡密度)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 1 3 の各種エアゾール組成物を吐出容器から吐出し、発泡が収まった段階での泡密度を、測定した。すなわち、各種エアゾール組成物を、容量が 2 5 m l のカップ状のガラス容器内で発泡させて泡を形成させ、その容器からはみ出した泡を取り除いて、その容器内での質量を電子天秤で測定し、それら容量と質量から算出した。その結果を、表 3 に示す。

20

【 0 0 6 3 】

【表 3】

	実施例				比較例												
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
水性原液の粘度 (mPa・s, 20℃)	40.0	84.8	3.4	3.8	65.2	2.8	40.0	539.0	40.0	42.0	35.0	30.0	700.0	40.0	84.8	40.0	84.8
水性原液の析出物	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
吐出後の泡質	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
吐出後の泡密度 (g/cm ³)	0.25	0.23	0.25	0.26	0.29	0.42	0.33	0.30	0.34	0.33	0.35	0.31	0.30	0.32	0.33	0.76	0.75

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

表 2 に示された結果から、炭素数 1 4 ~ 2 2 の脂肪酸と分岐鎖を有する多官能アルコールとのエステルであり、H L B が 2 ~ 9 である非イオン性界面活性剤と、及び、水とを有し、粘度が 2 0 で 1 ~ 3 0 0 m P a ・ s である水性原液と、圧縮二酸化炭素と、を含有する実施例 1 ~ 4 のエアゾール組成物は、吐出後に形成された泡が軽くてキメの細やかなものであることがわかる。

【 0 0 6 5 】

これに対して、比較例 1 ~ 1 3 のエアゾール組成物は、泡質がクリーム状になったり、そもそもほとんど泡が発生しなかったりしていることから、非イオン性界面活性剤を構成する脂肪酸、多官能アルコール、非イオン性界面活性剤の H L B、水性原液の粘度、混合する気体の組合せが泡質に対して大きな影響を及ぼすことがわかる。

【 0 0 6 6 】

以下、本発明に係るエアゾール組成物を用いた各種商品の処方例を示す。

【 0 0 6 7 】

< 処方例 1 洗顔フォーム >

下記の水性原液 6 0 g (9 8 質量 %) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 . 2 g (2 質量 %) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 2 5 における平衡圧力は 0 . 6 M P a であった。なお、2 5 における吐出した泡の密度は 0 . 2 3 g / m l であった。

水性原液

ソルビタンモノパルミテート	2 . 0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (* 1)	2 . 0
アルキルリン酸カリウム液 (* 2)	2 . 0
プロピレングリコール	5 . 0
ヒアルロン酸	0 . 1
香料	0 . 1
水	8 8 . 8

合計 1 0 0 . 0 (質量 %)

(* 1) A M - 3 0 1 (商品名) 日光ケミカルズ株式会社製

(* 2) プライオリー B - 6 5 0 D (商品名) 花王株式会社製

【 0 0 6 8 】

< 処方例 2 パック剤 >

下記の水性原液 6 0 g (9 8 質量 %) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 . 2 g (2 質量 %) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 2 5 における平衡圧力は 0 . 6 M P a であった。なお、2 5 における吐出した泡の密度は 0 . 2 3 g / m l であった。

水性原液

ソルビタンモノパルミテート	2 . 0
ココアンホ酢酸ナトリウム (* 3)	3 . 0
ヒドロキシエチルセルロース (* 4)	0 . 2
プロピレングリコール	5 . 0
ヒアルロン酸	0 . 5
アロエエキス	0 . 5
水	8 8 . 8

合計 1 0 0 . 0 (質量 %)

(* 3) A M - 1 0 1 (商品名) 日光ケミカルズ株式会社製

(* 4) H E C - S E 8 5 0 (商品名) ダイセルファインケム株式会社製

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

< 処方例 3 収斂フォーム >

下記の水性原液 60 g (98 . 4 質量%) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 g (1 . 6 質量%) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 25 における平衡圧力は 0 . 5 MPa であった。なお、25 における吐出した泡の密度は 0 . 27 g / ml であった。

水性原液

ソルビタンモノパルミテート	1 . 0	
1 メントール	0 . 1	
エタノール	5 . 0	10
水	93 . 9	
合計	100 . 0 (質量%)	

【 0070 】

< 処方例 4 保湿フォーム >

下記の水性原液 60 g (98 質量%) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 . 2 g (2 質量%) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 25 における平衡圧力は 0 . 6 MPa であった。なお、25 における吐出した泡の密度は 0 . 25 g / ml であった。

水性原液

ソルビタンモノステアレート	0 . 5	
1 , 3 - ブチレングリコール	3 . 0	
ヒアルロン酸	0 . 5	
水	96 . 0	20
合計	100 . 0 (質量%)	

【 0071 】

< 処方例 5 トリートメントフォーム >

下記の水性原液 60 g (98 . 4 質量%) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 g (1 . 6 質量%) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 25 における平衡圧力は 0 . 5 MPa であった。なお、25 における吐出した泡の密度は 0 . 23 g / ml であった。

水性原液

ソルビタンセスキステアレート (* 5)	1 . 0	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (* 6)	5 . 0	
メチルパラベン	0 . 1	
プロピレングリコール	4 . 0	
精製水	89 . 9	
合計	100 . 0 (質量%)	

(* 5) S S 15 V (商品名) 日光ケミカルズ株式会社製

(* 6) コータミン 86 P (商品名) 花王株式会社製

【 0072 】

< 処方例 6 頭皮ケアフォーム >

下記の水性原液 60 g (98 質量%) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブを取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 . 2 g (2 質量%) 充填した。次いで耐圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内の 25 における平衡圧力は 0 . 6 MPa であった。なお、25 における吐出した泡の密度は 0 . 26 g / ml であった。

水性原液

ソルビタンモノパルミテート	2 . 0	50
---------------	-------	----

プロピレングリコール	2 . 0
エタノール	7 . 0
I P M P (* 7)	0 . 1
1 - メントール	0 . 2
精製水	8 8 . 7
合計	1 0 0 . 0 (質量 %)

(* 7) イソプロピルメチルフェノール (商品名) 大阪化成株式会社製

【 0 0 7 3 】

< 処方例 7 害虫忌避剤 >

下記の水性原液 6 0 g (9 8 . 4 質量 %) をアルミニウム製耐圧容器に充填し、バルブ
を取り付け、バルブから圧縮二酸化炭素を 1 . 3 g (2 . 1 質量 %) 充填した。次いで耐
圧容器を振って圧縮二酸化炭素の一部を水性原液に溶解させ平衡状態にした。耐圧容器内
の 2 5 における平衡圧力は 0 . 6 5 M P a であった。なお、2 5 における吐出した泡
の密度は 0 . 2 0 g / m l であった。

10

水性原液

ソルビタンモノパルミテート	1 . 0
N , N ジエチル m トルアミド	1 . 0
エタノール	5 . 0
水	9 3 . 0
合計	1 0 0 . 0 (質量 %)

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 1 K	8/02	(2006.01)	A 6 1 K	8/02	
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q	19/10	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00	
A 6 1 Q	5/02	(2006.01)	A 6 1 Q	5/02	
A 6 1 Q	17/02	(2006.01)	A 6 1 Q	17/02	
C 0 9 K	3/30	(2006.01)	C 0 9 K	3/30	D
			C 0 9 K	3/30	C
			C 0 9 K	3/30	S

(72)発明者 羽部 恵美

茨城県猿島郡五霞町川妻 1 1 8 6 番地 株式会社ダイゾー エアゾール事業部 東京工場内

(72)発明者 菊地 典子

茨城県猿島郡五霞町川妻 1 1 8 6 番地 株式会社ダイゾー エアゾール事業部 東京工場内

(72)発明者 松井 和弘

茨城県猿島郡五霞町川妻 1 1 8 6 番地 株式会社ダイゾー エアゾール事業部 東京工場内

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 5 7 5 1 1 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 6 0 9 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 2 0 9 2 9 (J P , A)

特開平 0 2 - 2 4 7 1 1 5 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 2 8 7 7 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 8 4 9 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 5 1 9 7 8 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 1 7 0 1 5 2 (J P , A)

特開平 0 4 - 1 0 3 5 2 6 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 2 8 7 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9

A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0

C 0 9 K 3 / 3 0

A 6 1 K 9 / 1 2

A 6 1 K 4 7 / 0 0 - 4 7 / 4 8