

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成22年4月8日(2010.4.8)

【公開番号】特開2008-266249(P2008-266249A)

【公開日】平成20年11月6日(2008.11.6)

【年通号数】公開・登録公報2008-044

【出願番号】特願2007-113740(P2007-113740)

【国際特許分類】

A 6 1 K 8/73 (2006.01)

A 6 1 K 8/37 (2006.01)

A 6 1 K 8/04 (2006.01)

A 6 1 Q 19/10 (2006.01)

【F I】

A 6 1 K 8/73

A 6 1 K 8/37

A 6 1 K 8/04

A 6 1 Q 19/10

【手続補正書】

【提出日】平成22年2月24日(2010.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1) アルギン酸の多価アルコールエステル及び/又はその塩と、2) 炭酸ジエステル及び分岐脂肪酸(炭素数4~10)の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上とを含有する乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項2】

前記アルギン酸の多価アルコールエステルは、アルギン酸プロピレングリコールエステルであることを特徴とする、請求項1に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項3】

前記炭酸ジエステル及び炭素数4~10の分岐脂肪酸の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジカブリル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキサン酸エステル及びエチレングリコールジ-2-エチルヘキサン酸エステルから選択される1種乃至は2種以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項4】

前記炭酸ジエステル及び炭素数4~10の分岐脂肪酸の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上の含有量は、総量で、皮膚外用剤全量に対して、5~30質量%であることを特徴とする、請求項1~3何れか1項に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項5】

クレンジング化粧料であることを特徴とする請求項1~4何れか1項に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【請求項6】

更に、親水性の非イオン界面活性剤を0.5~5質量%含有し、ウォッシュオフ様で使用されるものであることを特徴とする、請求項5に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【手続補正2】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0009****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0009】**

この様な状況に鑑みて、本発明者らは、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの炭酸ジエステル、短鎖分岐脂肪酸の多価アルコールエステルなどの溶剤性の油脂を安定に乳化する技術を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、アルギン酸の多価アルコールエステル及び/又はその塩乳化剤乃至は乳化助剤として使用することにより、この様な溶剤性の油脂を乳化し、皮膚外用剤に剤形化できることを見いだし、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下に示すとおりである。

(1) 1) アルギン酸の多価アルコールエステル及び/又はその塩と、2) 炭酸ジエステル及び分岐脂肪酸(炭素数4~10)の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上とを含有する乳化剤形の皮膚外用剤。

(2) 前記アルギン酸の多価アルコールエステルは、アルギン酸プロピレングリコールエステルであることを特徴とする、(1)に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

(3) 前記炭酸ジエステル及び炭素数4~10の分岐脂肪酸の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジカプリル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキサン酸エステル及びプロピレングリコールジ-2-エチルヘキサン酸エステルから選択される1種乃至は2種以上であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

(4) 前記炭酸ジエステル及び炭素数4~10の分岐脂肪酸の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上の含有量は、総量で、皮膚外用剤全量に対して、5~30質量%であることを特徴とする、(1)~(3)の何れかに記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

(5) クレンジング化粧料であることを特徴とする(1)~(4)の何れかに記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

(6) 更に、親水性の非イオン界面活性剤を0.5~5質量%含有し、ウォッシュオフ様で使用されるものであることを特徴とする、(5)に記載の乳化剤形の皮膚外用剤。

【手続補正3】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0011****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0011】**

(1) 本発明の皮膚外用剤の必須成分である溶剤性の油脂

本発明の皮膚外用剤は、炭酸ジエステル及び分岐脂肪酸(炭素数4~10)の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上を含有し、乳化剤形であることを特徴とする。ここで、炭酸ジエステル及び分岐脂肪酸(炭素数4~10)の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上は、化粧料などの皮膚外用剤に於いて、皮膚を滑らかにし、且つ、閉塞性によって皮膚を保湿する油脂としての作用を有しながら、ポリマー、コポリマー、高融点ワックスなどの難溶性の成分を溶かす作用に優れる溶剤としての性格も併せ持つ。かかる成分は、コポリマー類を含有する化粧料によって、塗布後に皮膚上に形成される、除去しにくい化粧膜の骨格部分となっているコポリマー類を溶解せしめ、落としやすくさせる効果を有する。この様な炭酸ジエステル及び分岐脂肪酸(炭素数4~10)の多価アルコールエステルから選択される1種乃至は2種以上の具体例を例示するならば、炭酸ジエステルであれば、炭酸メチレン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンなどの炭素数1~4のものの環状ジエステル乃至は炭酸ジカプリン、炭酸ジカプリルなどの炭素数6~12の中鎖アルコールのジエステルが好ましい。特に好ましいも

のは、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジカプリルである。又、分岐脂肪酸（炭素数4～10）の多価アルコールエステルとしては、イソブタン酸、2-メチルプロパン酸、2-メチル pentan-2-酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルオクタン酸などの、エチレングリコールエステル、プロピレングリコールエステル、1,3-ブタンジオールエステル、グリセロールエステルなどが好適に例示でき、特にプロピレングリコールエステル及びエチレングリコールエステルが好ましい。エステルとしては、ジエステルでも、モノエステルでも特段の制限は無い。特に好ましい具体例としては、2-エチルヘキサン酸モノプロピレングリコールエステル、2-エチルヘキサン酸ジプロピレングリコールエステル、2-エチルヘキサン酸モノエチレングリコールエステル、2-エチルヘキサン酸エチレングリコールジエステル、2-エチルヘキサン酸グリセリルモノエステルなどが挙げられ、中でも2-エチルヘキサン酸プロピレングリコールモノエステル乃至は2-エチルヘキサン酸エチレングリコールジエステルが特に好適に例示できる。これらのエステルに於いては少なくとも1個の水酸基を有することが好ましい。特に好ましくは多価アルコールのモノエステルの形態を取ることである。かかる成分は唯一種を含有することも出来るし、二種以上を組み合わせて含有させることも出来る。前記の溶剤効果と、油脂効果を同時に発現するためには、かかる成分は、総量で、皮膚外用剤全量に対して、5～30質量%であることが好ましく、より好ましくは8～25質量%であり、更に好ましくは、9～22質量%である。これは少なすぎると前記溶剤効果を奏しない場合が存し、多すぎると本発明の効果である乳化剤形の乳化を損なう場合が存するからである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の皮膚外用剤においては、かかる必須成分以外に、通常皮膚外用剤で使用される任意成分を含有することが出来る。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボカド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラン油、綿実油、ホホバ油、ヤシ油、パーム油、液状ラノリン、硬化ヤシ油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナウバロウ、イボタロウ、ラノリン、還元ラノリン、硬質ラノリン、ホホバロウ等のオイル、ワックス類、流動パラフィン、スクワラン、ブリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類、オレイン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸等の高級脂肪酸類、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール類、イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタンエリトリット等の合成エステル油類、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、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ンシロキサン等の環状ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコーン油類、脂肪酸セッケン（ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル等のアニオン界面活性剤類、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベン

ザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン界面活性剤類、イミダゾリン系両性界面活性剤（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ナトリウム塩等）、ベタイン系界面活性剤（アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）、アシルメチルタウリン等の両性界面活性剤類、ソルビタン脂肪酸エステル類（ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等）、グリセリン脂肪酸類（モノステアリン酸グリセリン等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（モノステアリン酸プロピレングリコール等）、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタン脂肪酸エステル類（POEソルビタンモノオレエート、モノステアリン酸ポリオキエチレンソルビタン等）、POEソルビット脂肪酸エステル類（POE-ソルビットモノラウレート等）、POEグリセリン脂肪酸エステル類（POE-グリセリンモノイソステアレート等）、POE脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレート、POEジステアレート等）、POEアルキルエーテル類（POE2-オクチルドデシルエーテル等）、POEアルキルフェニルエーテル類（POEノニルフェニルエーテル等）、ブルロニック型類、POE・POPアルキルエーテル類（POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル等）、テトロニック類、POEヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油等）、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤類、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソブレングリコール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール等の多価アルコール類、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等の保湿成分類、表面を処理されていても良い、マイカ、タルク、カオリン、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、酸化アルミニウム、硫酸バリウム等の粉体類、表面を処理されていても良い、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛の無機顔料類、表面を処理されていても良い、雲母チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等のパール剤類、レーキ化されていても良い赤色202号、赤色228号、赤色226号、黄色4号、青色404号、黄色5号、赤色505号、赤色230号、赤色223号、橙色201号、赤色213号、黄色204号、黄色203号、青色1号、緑色201号、紫色201号、赤色204号等の有機色素類、ポリエチレン末、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー等の有機粉体類、パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、糖系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン等の紫外線吸収剤類、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、ビタミンA又はその誘導体、ビタミンB₆塩酸塩、ビタミンB₆トリパルミテート、ビタミンB₆ジオクタノエート、ビタミンB₂又はその誘導体、ビタミンB₁₂、ビタミンB₁₅又はその誘導体等のビタミンB類、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、ビタミンEアセテート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パンテチン、ピロロキノリンキノン等のビタミン類等、フェノキシエタノール等の抗菌剤などが好ましく例示できる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

以下に示す表1の处方に従って、本発明の皮膚外用剤であるクレンジング化粧料を製造した。即ち、イ、ロ、ハをそれぞれ80に加熱し、攪拌下に徐々に口を加えて乳化し、かかる後に、ハを加えて構造を形成せしめ、攪拌冷却して、本発明の乳化剤形の皮膚外

用剤である、水中油乳化剤形のクレンジング化粧料1を得た。同様に操作して、「キミロイドB F」をアルギン酸ナトリウムに置換した比較例1、2-エチルヘキサン酸プロピレングリコールモノエステルを2-エチルヘキサン酸セチルに置換した比較例2、「キミロイドB F」をP O E (25)ステアリン酸に置換した比較例3、2-エチルヘキサン酸プロピレングリコールモノエステルを2-エチルヘキサン酸セチルに、且つ、「キミロイドB F」をP O E (25)ステアリン酸に置換した比較例4も同様に作製してみたところ、比較例1、比較例3は製造直後に分離しており、乳化物が得られなかった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

【表1】

表1

成分	質量比
イ	
グリセリン	3
水	24.2
1,3-ブタンジオール	5
「キミロイドB F」	0.4
アルギン酸ナトリウム	0.5
ロ	
フェノキシエタノール	0.5
2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	10
ソルビタンモノステアレート	0.8
P O E (25)ステアリン酸エステル	2.2
ミツロウ	3
2-エチルヘキサン酸セチル	10
ベヘニルアルコール	1.5
ジメチコン	1.5
流動パラフィン	30
2-エチルヘキサン酸モノプロピレングリコールエステル	10
ハ	
10%塩化カルシウム水溶液	0.4
計	<u>103</u>

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

<試験例1>

クレンジング化粧料1、比較例2、比較例4についてクレンジング効果を比較した。方法は型どり用のシリコーンゴムを用いて上瞼の形状を写し取った型を4つ用意し、この瞼の型の縁の部位に下記の表2に处方を示すアイライナーを塗布し、乾燥させた後、3つについて、これを電子天秤にのせ、それぞれクレンジング1、比較例2、比較例4を含浸した綿棒で15~25gに圧着力がおさまるように20回擦過し、しかる後に流水下に30分さらし、「キムワイプ」で水分を除去し、拡大ビデオで画像として取り込み、塗布部位について、「フォトショップ」でG B Rに分解し、Bチャンネル画像を作製し、総輝度を算出

し、これを比較した。クレンジング操作を行わなかったものを無処置とし、同様にBチャンネル画像の総輝度を求めた。即ち、アイライナーが残存していれば総輝度は大きくなり、アイライナーが除去されれば総輝度は小さくなる。下記の表3に処置の総輝度を無処置の総輝度で除した値である、Bチャンネル総輝度比を示す。これより本発明の皮膚外用剤であるクレンジング化粧料は、細かい起伏を有し、力をかけにくい部位に塗布された、コポリマーやワックスを配合した、例えば、アイライナーなどのアイマークアップ化粧料などのマークアップ化粧料を除去する作用に優れることがわかる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

実施例1と同様に、下記に示す表4の处方に従って、本発明のクレンジング化粧料2を作製した。このものの試験例1の評価は0.13で同様の効果を示した。また、このものをクレンジング化粧料1とともに5℃に3年間保存したところ、クレンジング化粧料1には外観上の変化は認められなかったが、クレンジング化粧料2は表面の状態が粗くなり、乳化粒子も大きくなっていた。これより、本発明の皮膚外用剤に於いては、アルギン酸を併用する方が好ましいことが判明した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

【表4】

表4

成分

質量比

イ

グリセリン

3

水

24.2

1,3-ブタンジオール

5

「キミロイドBF」

0.9

ロ

フェノキシエタノール

0.5

2-エチルヘキサン酸トリグリセリド

10

ソルビタンモノステアレート

0.8

POE(25)ステアリン酸エステル

2.2

ミツロウ

3

2-エチルヘキサン酸セチル

10

ベヘニルアルコール

1.5

ジメチコン

1.5

流動パラフィン

30

2-エチルヘキサン酸モノプロピレングリコールエステル

10

ハ

10%塩化カルシウム水溶液

0.4

計

103

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

実施例1と同様に、下記に示す表5の処方に従って、本発明のクレンジング化粧料3を作製した。このものの試験例1の評価は0.11で同様の効果を示した。他のグレードのアルギン酸プロピレングリコールエステルも使用可能であることがわかる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

【表5】

表5

成分

質量比

イ

グリセリン

3

水

24.2

1,3-ブタンジオール

5

「キミロイドL LV」

0.4

アルギン酸ナトリウム

0.5

ロ

フェノキシエタノール

0.5

2-エチルヘキサン酸トリグリセリド

10

ソルビタンモノステアレート

0.8

P O E (25) ステアリン酸エステル

2.2

ミツロウ

3

2-エチルヘキサン酸セチル

10

ベヘニルアルコール

1.5

ジメチコン

1.5

流動パラフィン

30

2-エチルヘキサン酸モノプロピレングリコールエステル

10

ハ

10%塩化カルシウム水溶液

0.4

計

103

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

下記に示す表6の処方に従って、難溶性有効成分を含有するクリーム4~12を作製した。何れの難溶性成分も結晶を析出することなく配合された。また、この製剤については、シリコーン板に塗布し、流水下に30秒さらしても皮膚外用剤は残存しており、塗布膜に耐水性を付与したり、ウォッシュオフ性を付与したりするのも、非イオン界面活性剤の添加によって任意にコントロールできることもわかった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

【表6】

表6

成分

質量比

イ

グリセリン

3

水

26.1

1,3-ブタンジオール

5

「キミロイドBF」

0.4

アルギン酸ナトリウム

0.5

ロ

フェノキシエタノール

0.5

2-エチルヘキサン酸トリグリセリド

10

ソルビタンモノステアレート

1

表7に記載の有効成分

0.1

ミツロウ

3

2-エチルヘキサン酸セチル

10

ベヘニルアルコール

1.5

ジメチコン

1.5

流動パラフィン

30

2-エチルヘキサン酸モノプロピレングリコールエステル

10

ハ

10%塩化カルシウム水溶液

0.4

計

103

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

実施例1と同様に、下記に示す表8の処方に従って、本発明のクレンジング化粧料13を作製した。このものの試験例1の評価は0.13で同様の効果を示した。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

【表8】

表8

成分

	質量比
イ	
グリセリン	3
水	24.2
1, 3-ブタンジオール	5
「キミロイドBF」	0.4
アルギン酸ナトリウム	0.5
ロ	
フェノキシエタノール	0.5
2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	10
ソルビタンモノステアレート	0.8
POE(25)ステアリン酸エステル	2.2
ミツロウ	3
2-エチルヘキサン酸セチル	10
ベヘニルアルコール	1.5
ジメチコン	1.5
流動パラフィン	30
2-エチルヘキサン酸プロピレングリコールジエステル	10
ハ	
10%塩化カルシウム水溶液	0.4
計	<u>103</u>

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

下記に示す表9の処方に従って、難溶性有効成分を含有するクリーム14~22を作製した。

何れの難溶性成分も結晶を析出することなく配合された。また、この製剤については、シリコーン板に塗布し、流水下に30秒さらしても皮膚外用剤は残存しており、塗布膜に耐水性を付与したり、ウォッシュオフ性を付与したりするのも、非イオン界面活性剤の添加によって任意にコントロールできることもわかった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

【表9】

表9 成分	質量比
イ	
グリセリン	3
水	26.1
1, 3-ブタンジオール	5
「キミロイドBF」	0.4
アルギン酸ナトリウム	0.5
ロ	
フェノキシエタノール	0.5
2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	10
ソルビタンモノステアレート	1
表7に記載の有効成分	0.1
ミツロウ	3
2-エチルヘキサン酸セチル	10
ベヘニルアルコール	1.5
ジメチコン	1.5
流動パラフィン	30
2-エチルヘキサン酸プロピレングリコールジエステル	10
ハ	
10%塩化カルシウム水溶液	0.4
計	<u>103</u>