(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
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/180179 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/37 (2006.01)　*A61K 8/89* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01)　*A61Q 1/00* (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)　*A61Q 5/00* (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)　*A61Q 19/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/007823

(22) 国際出願日：　2018年3月1日(01.03.2018)

(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 2017-066448　2017年3月29日(29.03.2017)　JP

(71) 出願人：株式会社　資生堂 **(SHISEIDO COMPANY, LTD.)** [JP/JP]；〒1040061 東京都中央区銀座７丁目５番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：渡辺百合香 **(WATANABE, Yurika)**；〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕２丁目２番１号 株式会社資生堂 リサーチセンター（新横浜）内 Kanagawa (JP). 長井宏一 **(NAGAI, Kouichi)**；〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕２丁目２番１号 株式会社資生堂 リサーチセンター（新横浜）内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：岩橋　祐司 **(IWAHASHI, Yuji)**；〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜二丁目５番地１５ Kanagawa (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, JO, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/180179 A1

(54) **Title:** OIL-IN-WATER TYPE COSMETIC

(54) 発明の名称：水中油型化粧料

(57) **Abstract:** An oil-in-water type emulsion composition characterized by comprising: (A) emulsion particles which comprise (a1) and (a2) (a1) an oil phase and (a2) an emulsifier; and (B) a water phase comprising (b1) dispersed therein (b1) a core-corona type microgel wherein a hydrophilic group is partly formed on the surface of hydrophobic gel microparticles.

(57) 要約：【課題】 【解決手段】 （Ａ）次の（ａ１）と（ａ２）からなる乳化粒子と、（ａ１）油相 （ａ２）乳化剤 （Ｂ）次の（ｂ１）が分散している水相と、（ｂ１）疎水性ゲル微粒子表面に、部分的に親水基を設けたコアーコロナ型ミクロゲル を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 水中油型化粧料

関連出願

[0001] 本出願は、２０１７年３月２９日付け出願の日本国特許出願２０１７－０６６４４８号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明は水中油型化粧料の安定性の改良と耐水性の付与に関する。

背景技術

[0003] 化粧品の油性成分としてエステル油等の極性油も汎用され、特に、サンスクリーン剤には、有機紫外線吸収剤も大量に用いられる（特許文献１参照）。これらの極性油の大量使用は水中油型乳化組成物の安定性を害しやすく、乳化安定化剤として高分子物質を大量に用いると、べたつき等の使用感の著しい悪化の原因ともなっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１６－１０４７１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記事情を鑑みなされたものであり、みずみずしさを維持しつつ、使用感に優れ、耐水性にも優れた水中油型化粧料を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、乳化粒子を含む水相中に、コア－コロナ型ミクロゲルを安定剤として分散させることによって、みずみずしさを維持しつつ、使用感に優れ、耐水性にも優れた水中油型化粧料を提供できることを見いだして、本発明を完成するに至った。

特に、サンスクリーンや、ファンデーションにおいて、有機紫外線吸収剤等のエステル油を多く用いる場合も、優れた使用感を付与できる。

[0007] すなわち、本発明に係る水中油型化粧料は、

（Ａ）次の（ａ１）と（ａ２）からなる乳化粒子と、

（ａ１）油相

（ａ２）乳化剤

（Ｂ）次の（ｂ１）が分散している水相と、

（ｂ１）疎水性ゲル微粒子表面に、部分的に親水基を設けたコア－コロナ型ミクロゲル

を含むことを特徴とする。

前記水中油型化粧料において、（Ｃ）増粘剤を含むことが好適である。

前記水中油型化粧料において、（ａ１）油相中に紫外線吸収剤を含むことが好適である。

本発明にかかる化粧料は、前記水中油型乳化組成物からなることを特徴とする。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、乳化粒子を含む水相中に、乳化粒子の安定剤としてコア－コロナ型ミクロゲルを分散させることによって、みずみずしさを維持しつつ、使用感に優れ、耐水性にも優れた水中油型化粧料が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る水中油型化粧料は、（Ａ）乳化粒子と、（Ｂ）水相を含むものである。まず、本発明の乳化粒子の構成成分について説明する。

[0010] （Ａ）乳化粒子は、（ａ１）油相と、（ａ２）乳化剤からなる。

[0011] （ａ１）油相成分としては、特に限定されず、通常化粧料、医薬部外品等に用いられる炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、油溶性紫外線吸収剤、シリコーン油、液体油脂、固体油脂、ロウ、香料、粉末等が挙げられる。

[0012] 炭化水素油としては、例えば、イソドデカン、イソヘキサデカン、イソパラフィン、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

[0013] 高級脂肪酸としては、例えば、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、オレイン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸（ＥＰＡ）、ドコサヘキサエン酸（ＤＨＡ）等が挙げられる。

[0014] 高級アルコールとしては、例えば、直鎖アルコール（例えば、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等）、分枝鎖アルコール（例えば、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）－２－デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等）等が挙げられる。

[0015] 合成エステル油としては、例えば、オクタン酸オクチル、ノナン酸ノニル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、１２－ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ－２－エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸Ｎ－アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ピバリン酸トリプロピレングリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセリン、ジイソステアリン酸グリセリン、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エリスリトール、トリ－２－エチルヘキサン

酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル２－エチルヘキサノエート－２－エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸２－ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－２－オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ－２－ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ－２－エチルヘキシル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸２－ヘキシルデシル、アジピン酸２－ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸２－エチルヘキシル、クエン酸トリエチル等が挙げられる。

[0016] 油溶性紫外線吸収剤としては、例えば、パラアミノ安息香酸（ＰＡＢＡ）、ＰＡＢＡモノグリセリンエステル、Ｎ，Ｎ－ジプロポキシＰＡＢＡエチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジエトキシＰＡＢＡエチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルＰＡＢＡエチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルＰＡＢＡブチルエステル等の安息香酸系紫外線吸収剤；ホモメンチル－Ｎ－アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系紫外線吸収剤；アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、ｐ－イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；オクチルシンナメート、エチル－４－イソプロピルシンナメート、メチル－２，５－ジイソプロピルシンナメート、エチル－２，４－ジイソプロピルシンナメート、メチル－２，４－ジイソプロピルシンナメート、プロピル－ｐ－メトキシシンナメート、イソプロピル－ｐ－メトキシシンナメート、イソアミル－ｐ－メトキシシンナメート、オクチル－ｐ－メトキシシンナメート、２－エチルヘキシル－ｐ－メトキシシンナメート、２－エトキシエチル－ｐ－メトキシシンナメート、シクロヘキシル－ｐ－メトキシシンナメート、エチル－α－シアノ－β－フェニルシンナメート、２－エチルヘキシル－α－シアノ－β－フェニルシンナメート、グ

リセリルモノ－２－エチルヘキサノイル－ジパラメトキシシンナメート、３，４，５－トリメトキシケイ皮酸３－メチル－４－［メチルビス（トリメチルシリキシ）シリル］ブチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤；２－フェニル－５－メチルベンゾキサゾール、２，２’－ヒドロキシ－５－メチルフェニルベンゾトリアゾール、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、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニルベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、４－メトキシ－４’－ｔ－ブチルジベンゾイルメタン、５－（３，３－ジメチル－２－ノルボルニリデン）－３－ペンタン－２－オン、オクトクリレン等が挙げられる。

[0017] シリコーン油としては、例えば、鎖状ポリシロキサン（例えば、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）、環状ポリシロキサン（例えば、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等）、３次元網目構造を形成しているシリコーン樹脂、シリコーンゴム、各種変性ポリシロキサン（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）、アクリルシリコーン類等が挙げられる。

[0018] 液体油脂としては、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が挙げられる。

[0019] 固体油脂としては、例えば、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

[0020] ロウ類としては、例えば、ミツロウ、キャンデリラロウ、綿ロウ、カルナ

ウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、ＰＯＥラノリンアルコールエーテル、ＰＯＥラノリンアルコールアセテート、ＰＯＥコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、 ＰＯＥ水素添加ラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

[0021] 本発明にかかる水中油型化粧料において、（ａ１）油相中に疎水性粉体を配合することが好ましい。本発明によれば、大量の界面活性剤によるゲル化あるいは高分子物質による増粘を図らなくても、安定性を改善できるため、疎水性粉体の耐水性を十分に発揮させることが可能となる。

コアコロナ、疎水性紛体それぞれが耐水性を向上させることができるので、コアコロナと疎水性紛体を併せて配合することでさらに耐水性の向上が可能となる

[0022] 疎水性粉体は、粉体の表面が疎水性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、シリコーン樹脂粉体、フッ素樹脂粉体など、粉体自体が疎水性を有するもののほか、無機粉体粒子の表面を、メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン等のシリコーン類、デキストリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、金属石鹸、アルキルリン酸エーテル、フッ素化合物、またはスクワラン、パラフィン等の炭化水素類を用いて、溶媒を使用する湿式法、気相法、メカノケミカル法等により疎水化処理したものが挙げられる。なお、疎水性粉体の平均粒子径は本発明の油相である乳化粒子よりも小さい必要がある。特に、粉体を紫外線散乱剤として使用する場合には、湿式分散機で破砕後の平均粒子径が１００ｎｍ以下のものが好ましい。疎水化処理される無機粉体粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、雲母チタン、黒酸化鉄、黄酸化鉄、ベンガラ、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム等が挙げられる。

[0023] （ａ１）油相の配合量は、水中油型化粧料中、５～８０質量％であることが好ましい。より好ましくは、１０～７５質量％であることがより好ましい。

[0024] （ａ２）乳化剤は、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン界面活性剤、親水性非イオン界面活性剤、親水性非イオン界面活性剤、高分子系界面活性剤を１種または２種以上含むことを特徴とする。

[0025] 両性界面活性剤は、カチオン性官能基及びアニオン性官能基を少なくとも１つずつ有し、溶液が酸性のときにはカチオン性、アルカリ性のときにはアニオン性となり、等電点付近では非イオン界面活性剤に近い性質を有している。

両性界面活性剤は、アニオン基の種類により、カルボン酸型、硫酸エステル型、スルホン酸型およびリン酸エステル型に分類される。本発明に好ましくはカルボン酸型、硫酸エステル型およびスルホン酸型である。カルボン酸型はさらにアミノ酸型とベタイン型に分類される。特に好ましくはベタイン型である。

具体的には、例えば、イミダゾリン系両性界面活性剤（例えば、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ナトリウム塩等）；ベタイン系界面活性剤（例えば、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、スルホベタイン等）等が挙げられる。

[0026] カチオン性界面活性剤としては、例えば、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、セチルトリエチルアンモニウムメチルサルフェート等の第４級アンモニウム塩が挙げられる。また、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノエチルアミ

ド、パルミチン酸ジエチルアミノエチルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノエチルアミド、ミリスチン酸ジエチルアミノエチルアミド、ミリスチン酸ジメチルアミノエチルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジエチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ミリスチン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ミリスチン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド等のアミドアミン化合物等が挙げられる。

[0027] アニオン界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、Ｎ－アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテル酢酸等のカルボン酸塩型、α－オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸型、高級アルコール硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩型、リン酸エステル塩型等に分類される。好ましくは、カルボン酸塩型、スルホン酸型および硫酸エステル塩型であり、特に好ましくは硫酸エステル塩型である。

具体的には、例えば、脂肪酸石鹸（例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、高級アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等）、アルキルエーテル硫酸エステル塩（例えば、ＰＯＥ－ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ＰＯＥ－ラウリル硫酸ナトリウム等）、Ｎ－アシルサルコシン酸（例えば、ラウロイルサルコシンナトリウム等）、高級脂肪酸アミドスルホン酸塩（例えば、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等）、リン酸エステル塩（ＰＯＥ－オレイルエーテルリン酸ナトリウム、ＰＯＥ－ステアリルエーテルリン酸等）、スルホコハク酸塩（例えば、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等）、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、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等）、高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩（例えば、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等）、Ｎ－アシルグルタミン酸塩（例えば、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等）、硫酸化油（例えば、ロート油等）、ＰＯＥ－アルキルエーテルカルボン酸、ＰＯＥ－アルキルアリルエーテルカルボン酸塩、α－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等が挙げられる。

[0028] 非イオン性界面活性剤としては、水溶液中で電離して電荷を有することのない界面活性剤である。疎水基としてはアルキルを用いたタイプおよびジメチルシリコーンを用いたタイプ等が知られている。前者としては具体的には、例えばグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールヒマシ油誘導体、ポリエチレングリコール硬化ヒマシ油誘導体等が挙げられる。後者としてはポリエーテル変性シリコーン、ポリグリセリン変性シリコーン等が挙げられる。好ましくは疎水基としてアルキルを用いたタイプである。

[0029] 具体的には、親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタント

リオレエート、ペンタ－２－エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ－２－エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等）、グリセリンポリグリセリン脂肪酸類（例えば、モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、α，α’－オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（例えば、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等が挙げられる。

[0030] 親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、ＰＯＥ－ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ＰＯＥ－ソルビタンモノオレエート、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、ＰＯＥ－ソルビタンテトラオレエート等）、ＰＯＥソルビット脂肪酸エステル類（例えば、ＰＯＥ－ソルビットモノラウレート、ＰＯＥ－ソルビットモノオレエート、ＰＯＥ－ソルビットペンタオレエート、ＰＯＥ－ソルビットモノステアレート等）、ＰＯＥ－グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、ＰＯＥ－グリセリンモノステアレート、ＰＯＥ－グリセリンモノイソステアレート、ＰＯＥ－グリセリントリイソステアレート等のＰＯＥ－モノオレエート等）、ＰＯＥ－脂肪酸エステル類（例えば、ＰＯＥ－ジステアレート、ＰＯＥ－モノジオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール等）、ＰＯＥ－アルキルエーテル類（例えば、ＰＯＥ－ラウリルエーテル、ＰＯＥ－オレイルエーテル、ＰＯＥ－ステアリルエーテル、ＰＯＥ－ベヘニルエーテル、ＰＯＥ－２－オクチルドデシルエーテル、ＰＯＥ－コレスタノールエーテル等）、プルロニック型類（例えば、プルロニック等）、ＰＯＥ・ＰＯＰ－アルキルエーテル類（例えば、ＰＯＥ・ＰＯＰ－セチルエーテル、ＰＯＥ・ＰＯＰ－２－デシルテトラデシルエーテル、ＰＯＥ・ＰＯＰ－モノブチルエーテル、ＰＯＥ・ＰＯＰ－水添ラノリン、ＰＯＥ・ＰＯＰ－グリセリンエーテル等）、テトラ ＰＯＥ・テトラＰＯＰ－エチレンジアミン縮合物類（例えば、テトロニック等）、ＰＯＥ－ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体（例えば、ＰＯＥ－ヒマシ油

、ＰＯＥ－硬化ヒマシ油、ＰＯＥ－硬化ヒマシ油モノイソステアレート、ＰＯＥ－硬化ヒマシ油トリイソステアレート、ＰＯＥ－硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、ＰＯＥ－硬化ヒマシ油マレイン酸等）、ＰＯＥ－ミツロウ・ラノリン誘導体（例えば、ＰＯＥ－ソルビットミツロウ等）、アルカノールアミド（例えば、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等）、ＰＯＥ－プロピレングリコール脂肪酸エステル、ＰＯＥ－アルキルアミン、ＰＯＥ－脂肪酸アミド、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルエトキシジメチルアミンオキシド－トリオレイルリン酸等が挙げられる。

[0031] 高分子系界面活性剤としては、疎水変性アルキルセルロース、（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０－３０））クロスポリマーなどが挙げられる

[0032] これらの中でも、本発明においては、乳化剤としては、（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０－３０））クロスポリマー、ステアリン酸スクロース、ステアリン酸ソルビタン、ポリソルベート６０などが好適に用いることが出来る。

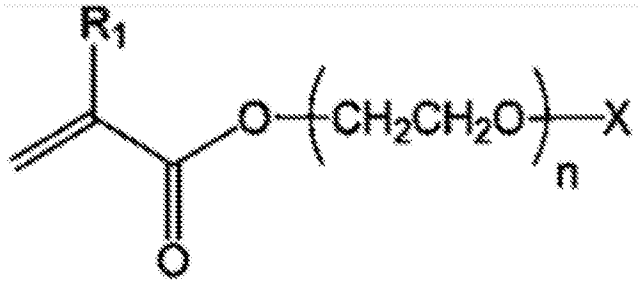
[0033] 乳化剤としては、市販品を用いることができる。たとえば、Pemulen TR-2 Polymeric Emulsifier （Lubrizol Advanced Materials, Inc. 製）、ＤＫエステル Ｓ－１６０Ｎ （ 第一工業製薬株式会社 製）、ニッコール ＴＳ－１０Ｖ （日本サーファクタント工業株式会社 製）等が挙げられる。

[0034] （ａ２）乳化剤の配合量は、水中油型化粧料中、0.01～10質量％であることが好ましい。より好ましくは、0.03～5質量％であることがより好ましい。

[0035] （Ｂ）水相は、（ｂ１）疎水性ゲル微粒子表面に、部分的に親水基を設けたコア－コロナ型ミクロゲルが分散している。

[0036] 本発明にかかるコア－コロナ型ミクロゲルは、下記式（１）～（３）もしくは（１）、（２）、（４）で示されるモノマーを特定の条件下でラジカル重合して得ることができる。

[0037] [化1]



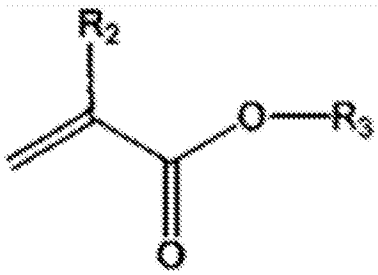
(1)

R_1は炭素数１～３のアルキル基であり、ｎは８～２００の数である。ＸはＨまたはＣＨ$_3$である。

[0038] Ｒ１は炭素数１～３のアルキル基であり、ｎは８～２００の数である。ＸはＨまたはＣＨ３である。

[0039] 上記式（１）で表されるポリエチレンオキサイドマクロモノマーは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であることが好ましい。例えば、Ａｌｄｒｉｃｈ社から市販されている市販品、あるいは日油株式会社から発売されているブレンマー（登録商標）等の市販品を用いることができる。例として、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートであるＰＭＥ－４００、ＰＭＥ－１０００、ＰＭＥ－４０００（式（１）におけるｎ値がそれぞれ、ｎ＝９、ｎ＝２３、ｎ＝９０、全て日油株式会社製）を用いてもよい。

[0040] [化2]



(2)

R_2は炭素数１～３のアルキル基である。

[0041] R_3は炭素数１～１２のアルキル基であって、炭素数１～８のアルキル基であることがより好ましい。

[0042] 上記式（２）で表される疎水性モノマーは、アクリル酸誘導体またはメタ

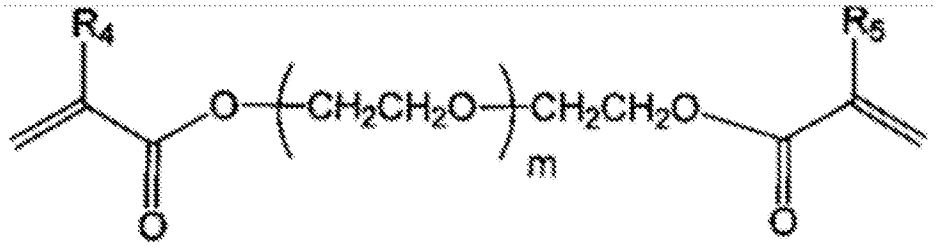
クリル酸誘導体であることが好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等を用いることができる。このうち、メタクリル酸メチル（別名：メチルメタクリレート）、メタクリル酸ブチル（別名：ブチルメタクリレート）、メタクリル酸オクチルが特に好適である。

これらの疎水性モノマーは汎用原料であり、一般工業原料としても容易に入手することができる。例えば、Ａｌｄｒｉｃｈ社もしくは東京化成社から市販されている市販品を用いてもよい。

[0043] 式（３）で示される架橋性モノマーは、市販品あるいは工業用原料として入手が可能である。この架橋性モノマーは疎水性であることが好ましい。

ｍの値は０～２であることが好ましい。具体的には、Ａｌｄｒｉｃｈ社から発売されているエチレングリコールジメタクリレート（以下、ＥＧＤＭＡと略すことがある）、日油社から発売されているブレンマー（登録商標）ＰＤＥ－５０等を用いることが好ましい。

[0044] [化3]

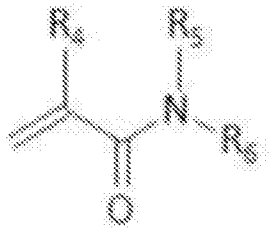


(3)

[0045] R_4とR_5はそれぞれ独立に炭素数１～３のアルキル基を表し、ｍは０～２の数である。

[0046]

[化4]



(4)

R_6はHまたは炭素数１～３のアルキル基を表し、R_7及びR_8はHまたは炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を表す。

Ｒ６はＨまたは炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ７及びＲ８はＨまたは炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を表す。

[0047] 上記式（４）で表される疎水性モノマーは、アクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体であることが好ましい。例えば、ｔ-ブチルアクリルアミド、Ｎ,Ｎ-ジメチルアクリルアミド、Ｎ-［３-（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミド、ｔ－ブチルメタクリルアミド、オクチルアクリルアミド、オクチルメタクリルアミド、オクタデシルアクリルアミド等を好適に用いることができる。このうち、ｔ-ブチルアクリルアミド、Ｎ,Ｎ-ジメチルアクリルアミド、Ｎ-［３-（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミドが特に好適である。

これらの疎水性モノマーは、市販品あるいは工業用原料として入手が可能である。

[0048] 本発明にかかる式（１）～（３）で示されるコア－コロナ型ミクロゲルは、以下の（Ａ）～（Ｅ）の条件で、上記モノマーをラジカル重合したものである。

（Ａ）前記ポリエチレンオキシドマクロモノマーの仕込みモル量／前記疎水性モノマーの仕込みモル量で表されるモル比が１：１０～１：２５０であること。

（Ｂ）前記架橋性モノマーの仕込み量が、前記疎水性モノマーの仕込み量に対して、０．１～１．５質量％であること。

（Ｃ）式（２）で示される疎水性モノマーは、炭素数１～８のアルキル基を有するメタクリル酸誘導体の１種又は２種以上を混合したモノマー組成であること。

（Ｄ）重合溶媒が水－有機溶媒の混合溶媒であり、有機溶媒としてポリオールを用いる場合には、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、イソプレングリコールから選択される１種または２種以上であること。

（Ｅ）水－有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成が、２０℃の質量比で、水：有機溶媒＝９０～１０：１０～９０であること。

[0049] なお、本発明において「前記疎水性モノマーの仕込み量に対する、前記架橋性モノマーの仕込み量」を、架橋密度（質量％）と定義する。本発明に用いるコア－コロナ型ミクロゲルの架橋密度は、（Ｂ）の条件により、前記架橋性モノマーの仕込み量が、前記疎水性モノマーの仕込み量に対して、０．１～１．５質量％でなければならない。

[0050]（条件（Ａ））

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーと疎水性モノマーの仕込みモル量は、ポリエチレンオキサイドマクロモノマー：疎水性モノマー＝１：１０～１：２５０（モル比）の範囲で重合可能である。前記仕込みモル量は、１：１０～１：２００が好ましく、１：２５～１：１００がより好ましい。

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対して疎水性モノマーのモル量が１０倍以下になると、重合されるポリマーは水溶性になりコア－コロナ型ポリマーミクロゲルは形成しない。またポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対して疎水性モノマーのモル量が２５０倍以上になるとポリエチレンオキサイドマクロモノマーによる分散安定化が不完全になり不溶性の疎水性モノマーによる疎水性ポリマーが凝集、沈殿する。

[0051]（条件（Ｂ））

架橋性モノマーを共重合することでコア部分の疎水性ポリマーが架橋されたミクロゲルを重合することができる。

架橋性モノマーの仕込み量が疎水性モノマーの仕込み量の０．１質量％未満であると、架橋密度が低く、ミクロゲルは膨潤時に崩壊してしまう。また仕込み量が１．５質量％を上回ると、ミクロゲル粒子同士の凝集が生じ、粒度分布の狭い好適なミクロゲル粒子を重合することはできない。架橋性モノマーの仕込み量は、０．２～１．０が好ましく、０．２～０．８がより好ましく、０．２～０．５質量％が最も好ましい。

[0052]（条件（Ｃ））

式（２）で示される疎水性モノマーは、炭素数１～８のアルキル基を有するメタクリル酸誘導体の１種または２種以上を混合したモノマー組成であることが必要である。炭素数が０である（末端エステル結合がないモノマーである）と、モノマーが親水的すぎてうまく乳化重合をすることができない場合がある。一方、炭素数が９以上であると、重合の際の立体障害となり、うまく架橋構造を構築できない場合がある。

[0053]（条件（Ｄ））

重合溶媒は、水－有機溶媒の混合溶媒であることが必要である。有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、ポリオールなどを用いることができるが、ポリオールを用いる場合には、式（２）で示される疎水性モノマーおよび式（３）で示される架橋性モノマーを溶解できるものが好ましい。本発明に用いられるポリオールとしては、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、イソプレングリコールであることが必要である。

工業的に製造可能である、すなわち透析等の精製工程を要さず重合液をそのまま原料体として用いることを考えた場合、水と混合する溶媒はエタノールやプロパノール、ブタノール等、肌への塗布時に刺激性が懸念される有機溶剤ではなく、汎用的に化粧料へ配合できるポリオールであることが好適である。

[0054]（条件（Ｅ））

重合溶媒である水－有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成は、２０℃の質量比で

、水：有機溶媒＝９０～１０：１０～９０であることが必要である。水－有機溶媒の混合溶媒の溶媒組成が、水：有機溶媒＝９０～１０：１０～９０（２０℃の容積比）であることが好ましく、水：有機溶媒＝８０～２０：２０～８０（２０℃の容積比）であることがより好ましい。

重合溶媒は疎水性モノマーを均一溶解するために有機溶媒を加えることが必要である。有機溶媒の混合比は１０～９０容量比である。有機溶媒の混合比が１０容量比より低い場合は疎水性モノマーの溶解能が極めて低くなり、モノマー滴状態で重合が進行し巨大塊となり、ミクロゲルが生成しない。また有機溶媒の混合比が９０容量比を上回ると、疎水性相互作用による疎水性モノマーのエマルションが生成せず、乳化重合が進行せずミクロゲルは得られない。

[0055] 本発明にかかる式（１）、（２）、（４）で示されるコア－コロナ型ミクロゲルは、以下の（Ａ）’～（Ｅ）’の条件で、上記モノマーをラジカル重合したものである。

（Ａ）’前記ポリエチレンオキサイドマクロモノマーの仕込みモル量／（前記アクリレート誘導体モノマー及び／またはアクリルアミド誘導体モノマー）の仕込みモル量で表されるモル比が１：１０～１：２５０であること。

（Ｂ）’下記式（１）で示されるマクロモノマーは、繰り返し単位が８～２００のポリエチレングリコール基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であり、

下記式（２）で示されるアクリレート誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体であり、

下記式（３）で示されるアクリルアミド誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体であること、

（Ｃ）’重合溶媒が水－アルコール混合溶媒であり、アルコールがジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、イソプレングリコールか

ら選択される１種または２種以上であること。

（Ｄ）’水－アルコール混合溶媒の溶媒組成が、２０℃の質量比で、水：アルコール＝９０～１０：１０～９０であること。

[0056] 以下に、各条件についてさらに詳述する。

（条件（Ａ）’）

前記ポリエチレンオキサイドマクロモノマーと、前記疎水性モノマー（すなわち、アクリレート誘導体モノマー及び／またはアクリルアミド誘導体モノマーの総和）の仕込みモル量は、ポリエチレンオキサイドマクロモノマー：疎水性モノマー＝１：１０～１：２５０（モル比）の範囲内で重合可能である。前記仕込みモル量は、１：１０～１：２００が好ましく、１：２５～１：１００がより好ましい。

ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対する疎水性モノマーのモル量が１０倍未満になると、重合されるポリマーは水溶性になり、コア－コロナ型の粒子は形成しない。また、ポリエチレンオキサイドマクロモノマーのモル量に対する疎水性モノマーのモル量が２５０倍以上になると、ポリエチレンオキサイドマクロモノマーによる分散安定化が不完全になり、不溶性の疎水性モノマーによる疎水性ポリマーが凝集、沈殿する。

[0057] （条件（Ｂ）’）

条件（Ｂ）’は、下記（Ｂ－１）’～（Ｂ－３）’の３条件からなる。

（Ｂ－１）’

式（１）で表されるマクロモノマーは、繰り返し単位が８～２００のポリエチレングリコール基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体である。繰り返し単位が７以下であると、溶媒に安定分散した粒子が得られない場合があり、２００を超えると、粒子が微細化し化粧料に配合した際に不安定になる場合がある。

（Ｂ－２）’

前記式（２）で示されるアクリレート誘導体モノマーは、炭素数１～１２のアルキル基を含む置換基を有するアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘

導体である。炭素数が０である（末端エステル結合がないモノマーである）と、モノマーが親水的すぎてうまく乳化重合をすることができない場合がある。一方、炭素数が１３以上であると好ましい使用感が得られない場合がある。

（Ｂ－３）’

前記式（３）で示されるアクリルアミド誘導体モノマーは、炭素数１～１８のアルキル基を含む置換基を有するアクリルアミド誘導体またはメタクリルアミド誘導体である。

[0058] 本発明にかかる疎水性モノマーは、上記式（２）で表されるアクリレート誘導体モノマー及び式（３）で表されるアクリルアミド誘導体モノマーから選ばれる１種または２種以上を混合したモノマー組成であることが必要である。

[0059] 本発明においては、疎水性モノマーとして、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレートの２種類、または、メチルメタクリレート、ｔ-ブチルアクリルアミド、Ｎ,Ｎ-ジメチルアクリルアミド、及びＮ-［３-（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミドの４種類を用いることが特に好ましい。これらの疎水性モノマーの組み合わせにおいて、さらに、マクロモノマーとしてメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートを用いることが好適である。

これによって限定されるものではないが、本発明において最も好ましいマクロモノマー及び疎水性モノマーの組み合わせとして、

・ポリエチレングリコール基の繰り返し単位が８～９０、最も好ましくは１５であるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メチルメタクリレート、及びブチルメタクリレート、

・ポリエチレングリコール基の繰り返し単位が８～２００、最も好ましくは９０であるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ｔ-ブチルアクリルアミド、Ｎ,Ｎ-ジメチルアクリルアミド、及びＮ-［３-（ジメチルアミノ）プロピル］アクリ

ルアミド、ｔ－ブチルメタクリルアミド、オクチルアクリルアミド、オクチルメタクリルアミド、オクタデシルアクリルアミドが挙げられる。

[0060]（条件（Ｃ））’

重合溶媒は、水－アルコール混合溶媒であることが必要である。アルコールとしては、式（２）及び（３）で示される疎水性モノマーを溶解できるものが好ましい。よって、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、イソプレングリコールから選択される１種または２種以上が好適である。

[0061]（条件（Ｄ））’

重合溶媒である水－アルコール混合溶媒の溶媒組成は、２０℃の質量比で、水：アルコール＝９０～１０：１０～９０であることが好ましく、さらに好ましくは水：アルコール＝８０～２０：２０～８０である。アルコールの混合比が１０容量比より低い場合には、疎水性モノマーの溶解能が極めて低くなり、ミクロ粒子が生成しない場合がある。また、アルコールの混合比が９０容量比を上回る場合には、疎水性相互作用による疎水性モノマーのエマルションが生成せず、乳化重合が進行せずミクロ粒子が得られない場合がある。

[0062] ポリオールを用いて得られた本発明にかかるコア－コロナ型ミクロゲルは、重合溶媒が水－ポリオール混合溶媒であって、エタノールを含まず、敏感肌のユーザーにも皮膚刺激性のない化粧料を簡便に得ることができる。

[0063] 重合系に用いられる重合開始剤は、通常の水溶性熱ラジカル重合に用いられる市販の重合開始剤を用いることが出来る。この重合系では特に攪拌条件を厳密にコントロールすることなく重合を行っても、重合されるミクロゲル粒子の粒度分布は非常に狭いものを得ることができる。

[0064] なお、従来の合成高分子によるミクロゲルは、いずれも高分子電解質、例えばポリアクリル酸を応用したものであり、その水への分散性に耐酸性や耐塩性がないものであった。しかしながら、医薬品や化粧料の配合成分として応用を考える際、生理的条件下での適応においては耐酸性や耐塩性は非常に

重要な性能である。本発明にかかるコア－コロナ型ミクロゲルは、非イオン性高分子であるポリエチレンオキサイド鎖で安定化されたミクロゲルであり、その水中での分散安定性は耐酸性や耐塩性が期待できる。

本発明で使用するミクロゲルは、親水性マクロモノマーと疎水性モノマーとが溶媒中にて秩序化が起り、粒子径がほぼ一定で、かつコア部分が架橋されたコア－コロナ型高分子ミクロゲルが生成すると考えられる。

[0065] 水中油型化粧料における本発明のコア－コロナ型ミクロゲルの配合量（純分　以下、単に％で示す）は、水中油型乳化化粧料中０．０１～９質量％であることが好ましい。コア－コロナ型ミクロゲルの配合量が０．０１質量％未満では、耐水性が得られない場合がある。配合量が　９質量％を超えると、高温条件下での長期保存において安定性の観点から組成物として好ましくない場合や、使用感に劣る場合がある。

[0066] また、その他水相成分としては、通常化粧料、医薬部外品等に使用される水、水溶性アルコール、増粘剤等を配合することができ、さらに所望に応じて、保湿剤、キレート剤、防腐剤、色素等を適宜配合することができる。

[0067] 本発明の水中油型乳化化粧料に含まれる水は特に限定されず、例えば、精製水、イオン交換水、水道水等が挙げられる。

[0068] 水溶性アルコールとしては、例えば、低級アルコール、多価アルコール、多価アルコール重合体、２価のアルコールアルキルエーテル類、２価アルコールアルキルエーテル類、２価アルコールエーテルエステル、グリセリンモノアルキルエーテル、糖アルコール、単糖、オリゴ糖、多糖およびそれらの誘導体等が挙げられる。

[0069] 低級アルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等が挙げられる。

[0070] 多価アルコールとしては、例えば、２価アルコール（例えば、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、２，３－ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、２－ブテン

－１，４－ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等）、３価アルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等）、４価アルコール（例えば、ジグリセリン、１，２，６－ヘキサントリオール等のペンタエリスリトール等）、５価アルコール（例えば、キシリトール、トリグリセリン等）、６価アルコール（例えば、ソルビトール、マンニトール等）、多価アルコール重合体（例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールートリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリンートリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等）、２価のアルコールアルキルエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ２－メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等）、２価アルコールアルキルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルトリエチレングリコールモノメチルエーテルトリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等）、２価アルコールエーテルエステル（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコ

ールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等）、グリセリンモノアルキルエーテル（例えば、キシルアルコール、セラキルアルコール、バチルアルコール等）、糖アルコール（例えば、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリトリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、デンプン分解糖還元アルコール等）、グリソリッド、テトラハイドロフルフリルアルコール、ＰＯＥ－テトラハイドロフルフリルアルコール、ＰＯＰ－ブチルエーテル、ＰＯＰ・ＰＯＥ－ブチルエーテルトリポリオキシプロピレングリセリンエーテル、ＰＯＰ－グリセリンエーテル、ＰＯＰ－グリセリンエーテルリン酸、ＰＯＰ・ＰＯＥ－ペンタンエリスリトールエーテル、ポリグリセリン等が挙げられる。

[0071] 単糖としては、例えば、三炭糖（例えば、Ｄ－グリセリルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン等）、四炭糖（例えば、Ｄ－エリトロース、Ｄ－エリトルロース、Ｄ－トレオース、エリスリトール等）、五炭糖（例えば、Ｌ－アラビノース、Ｄ－キシロース、Ｌ－リキソース、Ｄ－アラビノース、Ｄ－リボース、Ｄ－リブロース、Ｄ－キシルロース、Ｌ－キシルロース等）、六炭糖（例えば、Ｄ－グルコース、Ｄ－タロース、Ｄ－ブシコース、Ｄ－ガラクトース、Ｄ－フルクトース、Ｌ－ガラクトース、Ｌ－マンノース、Ｄ－タガトース等）、七炭糖（例えば、アルドヘプトース、ヘプロース等）、八炭糖（例えば、オクツロース等）、デオキシ糖（例えば、２－デオキシ－Ｄ－リボース、６－デオキシ－Ｌ－ガラクトース、６－デオキシ－Ｌ－マンノース等）、アミノ糖（例えば、Ｄ－グルコサミン、Ｄ－ガラクトサミン、シアル酸、アミノウロン酸、ムラミン酸等）、ウロン酸（例えば、Ｄ－グルクロン

酸、Ｄ－マンヌロン酸、Ｌ－グルロン酸、Ｄ－ガラクツロン酸、Ｌ－イズロン酸等）等が挙げられる。

[0072] オリゴ糖としては、例えば、ショ糖、グンチアノース、ウンベリフェロース、ラクトース、プランテオース、イソリクノース類、α，α－トレハロース、ラフィノース、リクノース類、ウンビリシン、スタキオースベルバスコース類等が挙げられる。

[0073] 多糖としては、例えば、セルロース、クインスシード、デンプン、ガラクタン、デルマタン硫酸、グリコーゲン、アラビアガム、ヘパラン硫酸－トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサンタンガム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン等が挙げられる。

[0074] その他のポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンメチルグルコシド（グルカムＥ－１０）、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド（グルカムＰ－１０）等が挙げられる。

[0075] 天然の水溶性高分子としては、例えば、植物系高分子（例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、キャロブガム、カラーヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸）、微生物系高分子（例えば、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等）、動物系高分子（例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等）等が挙げられる。

[0076] 半合成の水溶性高分子としては、例えば、デンプン系高分子（例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等）、セルロース系高分子（メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末等）、ア

ルギン酸系高分子（例えば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等）等が挙げられる。

[0077] 合成の水溶性高分子としては、例えば、ビニル系高分子（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等）、ポリオキシエチレン系高分子（例えば、ポリエチレングリコール２０，０００、４０，０００、６０，０００等）、アクリル系高分子（例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等）、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等が挙げられる。

[0078] 保湿剤としては、例えば、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル－１２－ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、ＤＬ－ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン（ＥＯ）ＰＯ付加物、イザヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物等が挙げられる。

[0079] 金属イオン封鎖剤としては、例えば、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジフォスホン酸、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸３ナトリウム等が挙げられる。

[0080] アミノ酸としては、例えば、中性アミノ酸（例えば、スレオニン、システイン等）、塩基性アミノ酸（例えば、ヒドロキシリジン等）等が挙げられる。また、アミノ酸誘導体として、例えば、アシルサルコシンナトリウム（ラウロイルサルコシンナトリウム）、アシルグルタミン酸塩、アシルβ－アラニンナトリウム、グルタチオン等が挙げられる。

[0081] ｐＨ調整剤としては、例えば、乳酸－乳酸ナトリウム、クエン酸－クエン酸ナトリウム、コハク酸－コハク酸ナトリウム等の緩衝剤等が挙げられる。

[0082] 増粘剤としては、例えば、キサンタンガム、アラビアガム、カラギーナン

、カラーヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード（マルメロ）、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アラギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、ＣＭＣ、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、ＰＶＡ、ＰＶＭ、ＰＶＰ、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ローカストビーンガム、グアガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト、ヘクトライト、ケイ酸Ａ１Ｍｇ（ビーガム）、ラポナイト、無水ケイ酸等が挙げられる。

[0083] 本発明において、安定性を考慮すると、増粘剤を０．０１～５質量％配合することが好ましい。

[0084] 香料としては、動物又は植物より得られる天然香料と、化学的合成手段によって製造される合成香料、及びそれらの混合物である調合香料が挙げられ、特に限定されない。香料を配合することで、香りの持続性に優れた化粧料を得ることができる。

[0085] 香料としては、具体的には、アセチベノール、アニスアルデヒド、アネトール、アミルアセテート、アミルサリシレート、アリルアミルグリコレート、アリルカプロエート、アルデヒドＣ６～２０、アンブレットライド、アンブレットリド、アンブロキサン、イオノン、イソイースーパー、オイゲノール、オウランチオール、ガラクソリド、カローン、クマリン、ゲラニオール、ゲラニルアセテート、サンダロア、サンタロール、サンデラ、シクラメンアルデヒド、シス－３－ヘキセニルアセテート、シス－３－ヘキセノール、シトラール、シトロネリルアセテート、シトロネロール、シネオール、ジハイドロミルセノール、ジャスモラクトン、シンナミックアルコール、シンナミックアルデヒド、スチラリルアセテート、セドリルアセテート、セドロール、ダマスコン、ダマセノン、デカラクトン、テルピニルアセテート、テルピネオール、トナリッド、トナリド、トリプラール、ネロール、バクダノール、バニリン、ヒドロキシシトロネラール、フェニルエチルアセテート、フ

ェニルエチルアルコール、ヘキシルサリシレート、ベチベリルアセテート、ヘディオン、ヘリオトロピン、ヘリオナール、ベルトフィックス、ベンジルアセテート、ベンジルサリシレート、ベンジルベンゾエート、ペンタリッド、ペンタリド、ボルニルアセテート、マイオール、ムスクケトン、メチルアンスラニレート、メチルジヒドロジャスモネート、ヤラヤラ、ライムオキサイド、リナリルアセテート、リナロール、リモネン、リラール、リリアール、ローズオキサイド、ロジノール、アンジェリカオイル、アニスオイル、アルモアゼオイル、バジルオイル、ベイオイル、ベルガモットオイル、カラムスオイル、カンファーオイル、カナンガオイル、カルダモンオイル、カッシアオイル、セダーウッドオイル、セロリオイル、カモミールオイル、シナモンオイル、クローブオイル、コリアンダーオイル、クミンオイル、ディルオイル、エレミオイル、エストラゴンオイル、ユーカリオイル、フェンネルオイル、フェヌグリークオイル、ガルバナムオイル、ゼラニウムオイル、ジンジャーオイル、グレープフルーツオイル、ガヤックウッドオイル、ヒバオイル、ヒノキオイル、ジュニパーベリーオイル、ラバンジンオイル、ラベンダーオイル、レモンオイル、ライムオイル、マンダリンオイル、ジラムオイル、モミザオイル、ペパーミントオイル、スペアミントオイル、ミルオイル、ミルトルオイル、ナツメグオイル、オークモスオイル、オリバナムオイル、オポポナックスオイル、オレンジオイル、パセリオイル、パチュリオイル、ペッパーオイル、ペリラオイル、プチグレンオイル、ネロリオイル、オレンジフラワーオイル、ピメントオイル、オールスパイスオイル、パインオイル、ローズオイル、ローズマリーオイル、クラリセージオイル、セージオイル、サンダルウッドオイル、スチラックスオイル、タジェオイル、タイムオイル、チュベローズオイル、バレリアンオイル、ベチバーオイル、バイオレットリーフオイル、ウィンターグリーンオイル、ワームウッドオイル、イランイランオイル、ユズオイル、カッシーアブソリュート、ジュネアブソリュート、ヒヤシンスアブソリュート、インモルテルアブソリュート、ジャスミンアブソリュート、ジョンキルアブソリュート、ナルシスアブソリュート、ロ

ーズアブソリュート、バイオレットリーフアブソリュート、ベンベンゾイン等が挙げられる。

[0086] ［その他の成分］

本発明にかかる組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、通常化粧料や医薬部外品等に用いられる他の成分、例えば、紫外線吸収剤、粉末、有機アミン、高分子エマルジョン、ビタミン類、酸化防止剤等を適宜配合することができる。

[0087] 水溶性紫外線吸収剤としては、例えば２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テト＊ラヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－４’－メチルベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン－５－スルホン酸塩、４－フェニルベンゾフェノン、２－エチルヘキシル－４’－フェニル－ベンゾフェノン－２－カルボキシレート、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシ－３－カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、フェニルベンズイミダゾール－５－スルホン酸およびその塩、フェニレン－ビス－ベンゾイミダゾール－テトラスルホン酸およびその塩等のベンゾイミダゾール系紫外線吸収剤、３－（４’－メチルベンジリデン）－ｄ，ｌ－カンファー、３－ベンジリデン－ｄ，ｌ－カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル等が挙げられる。

[0088] 粉末成分としては、例えば、無機粉末（例えば、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（例え

ば、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム）、窒化ホウ素等）、有機粉末（例えば、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末等）、無機白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛等）、無機赤色系顔料（例えば、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等）、無機褐色系顔料（例えば、γ－酸化鉄等）、無機黄色系顔料（例えば、黄酸化鉄、黄土等）、無機黒色系顔料（例えば、黒酸化鉄、低次酸化チタン等）、無機紫色系顔料（例えば、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等）、無機緑色系顔料（例えば、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等）、無機青色系顔料（例えば、群青、紺青等）、パール顔料（例えば、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等）、金属粉末顔料（例えば、アルミニウムパウダー、カッパーパウダー等）、ジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料（例えば、赤色２０１号、赤色２０２号、赤色２０４号、赤色２０５号、赤色２２０号、赤色２２６号、赤色２２８号、赤色４０５号、橙色２０３号、橙色２０４号、黄色２０５号、黄色４０１号、及び青色４０４号等の有機顔料、赤色３号、赤色１０４号、赤色１０６号、赤色２２７号、赤色２３０号、赤色４０１号、赤色５０５号、橙色２０５号、黄色４号、黄色５号、黄色２０２号、黄色２０３号、緑色３号及び青色１号等）、天然色素（例えば、クロロフィル、β－カロチン等）等が挙げられる。

[0089] 有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、トリイソプロパノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール等が挙げられる。

[0090] 高分子エマルジョンとしては、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリアクリル酸エチルエマルジョン、アクリルレジン液、ポリアクリルアルキルエステルエマルジョン、ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン、天然ゴムラテックス等が挙げられる。

[0091] ビタミン類としては、例えば、ビタミンＡ、Ｂ１、Ｂ２、Ｂ６、Ｃ、Ｅ及びその誘導体、パントテン酸及びその誘導体、ビオチン等が挙げられる。

[0092] その他の配合可能成分としては、例えば、防腐剤（メチルパラベン、エチルパラベン、ブチルパラベン、フェノキシエタノール等）、消炎剤（例えば、グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等）、美白剤（例えば、胎盤抽出物、ユキノシタ抽出物、アルブチン等）、各種抽出物（例えば、オウバク、オウレン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフラン、センキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ニンニク、トウガラシ、チンピートキ、海藻等）、賦活剤（例えば、ローヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体等）、血行促進剤（例えば、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸β－ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、タンニン酸、α－ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、γ－オリザノール等）、抗脂漏剤（例えば、硫黄、チアントール等）、抗炎症剤（例えば、トラネキサム酸、チオタウリン、ヒポタウリン等）等が挙げられる。

[0093] 酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸エステル類等が挙げられる。

酸化防止助剤としては、例えば、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、ケファリン、ヘキサメタフォス

フェイト、フィチン酸、エチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。

[0094] 本発明に係る水中油型化粧料は、配合する成分により、化粧水、美容液、パック、クレンジング、洗顔フォーム、ハンドクリーム、シャンプー、リンス、コンディショナー、トリートメント、ヘアマスク、ヘアワックス、ヘアクリーム、ヘアミスト、ヘアオイル、ヘアムース、日焼け止め等、任意の製品形態とすることができる。

高い耐水性を有するという点において、特に好ましくは、ポイントメーキャップ化粧料、ファンデーション、サンスクリーン化粧料などの皮膚化粧料として製品化することができる。

[0095] 以下、実施例を挙げて本発明について詳述するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。配合量は特記しない限り、その成分が配合される系に対する質量％で示す。また、特記しない限り、水溶液濃度を示している。

[0096] まず、以下の試験で用いた評価方法及び評価基準について説明する。

＜使用感＞

水中油型化粧料を、肌に塗布した際の使用感触（塗布中のみずみずしさ）について、１０名の専門パネルにより下記の基準で評価した。

◎：１０名中８名以上が、使用感触が良いと回答した。

○：１０名中６名以上８名未満が、使用感触が良いと回答した。

△：１０名中３名以上６名未満が、使用感触が良いと回答した。

×：１０名中３名未満が、使用感触が良いと回答した。

[0097] ＜耐水性＞

表１～４の耐水性試験法

樹脂プレートにサンプルを2mg/cm2 塗布し、290～400nm のUV スペクトルを測定。そ

のプレートを水の入った20L 程度の容器壁面に両面テープで貼って、500rpm で30min

の水流にさらしたのち、再度スペクトルを同様に測定。水浴前後のスペクト

ルの積分値の

比率％を耐水性とし、１００％であれば水浴5 してもまったく防御効果が低下しないことを示す

○：８０％以上

×：８０％未満

[0098] ＜耐水性＞

表５、６の耐水性試験法

水中油型化粧料を、タッピング試験法を用いて以下の基準で評価した。

◎：１０名中８名以上が、使用感触が良いと回答した。

○：１０名中６名以上８名未満が、使用感触が良いと回答した。

△：１０名中３名以上６名未満が、使用感触が良いと回答した。

×：１０名中３名未満が、使用感触が良いと回答した。

[0099] ＜安定性＞

得られた水中油型化粧料を、50℃１か月経時保証を行った。

○：問題なし

△：やや油浮き

×：分離

[0100] まず、本発明者らは、水中油型化粧料に、優れた耐水性を付与できないか検討した。本発明者らは、下記表１に示す各試料を、下記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評価基準で評価した。結果を表１に示す。

[0101] （製造方法）

まず、水相成分である水、保湿剤、アルコール、中和剤、防腐剤、及び乳化剤を混合する。

紫外線防御剤を含む油性成分を混合する。

得られた油相を、前記水相に添加して、水相中の乳化剤により乳化して、水相中に乳化粒子を作る。

さらに、前記水相に、(b1)コアーコロナ型ミクロゲルを加えることで、本発明に係る乳化粒子を得た。

[0102] [表1]

試験例		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
乳化剤	（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０―３０））クロスポリマー＊１	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	ラウリルベタイン＊２	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
油分	セバシン酸ジイソプロピル＊３	7	7	7	7	7
	ジメチコン＊４	3	3	3	3	3
経皮吸収抑制剤	ＰＰＧ－１７＊５	1	1	1	1	1
紫外線散乱剤	疎水化処理酸化チタン＊６	2	3	2	2	2
	疎水化処理酸化亜鉛＊７	－	－	1	－	－
粉末	ジメチルシリル化シリカ＊８	－	－	－	1	－
	（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ―９０）クロスポリマー	1	－	－	－	－
紫外線吸収剤	メトキシケイ化酸エチルヘキシル＊９	5	5	5	5	5
	エチルヘキシルトリアゾン＊１０	2	2	2	2	2
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン＊１１	1	1	1	1	1
	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＊１２	1	1	1	1	1
増粘剤	カルボマー＊１３	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	カンテン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	キサンタンガム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤	フェノキシエタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
中和剤	水酸化Ｋ	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
アルコール	アルコール	8	8	8	8	8
保湿剤	グリセリン	1	1	1	1	1
水	水	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
使用感		◎	×	×	△	◎
耐水性		○	×	×	×	×
安定性		○	×	×	×	×

[0103] ＊１　ＰＥＭＵＬＥＮ　ＴＲ－２

＊２　アノン　ＢＬ－ＳＦ

＊３　エセラン　２００

＊４　シリコーンＫＦ－９６Ｌ－１．５ＣＳ

＊５　PPG-1000

＊６　OTQ-MT-100Si

＊７　OTS-FZO-50

＊８　アエロジル　R972

＊９　オクチル　メトキシシンナメート

＊１０　ユビナール　T150

＊１１　チノソーブ　Ｓ

＊１２　ユビナール　Ａ　プラス

＊１３　カーボポール　９８０

[0104]　試験例１－１～１－５から分かるように、乳化剤のみでは、安定姓、使用感に優れた水中油型化粧料は得られなかった。コア－コロナ型ミクロゲルを配合すると、使用感と安定性に優れ、さらに耐水性にも優れた水中油型化粧料が得られることが分かった。

[0105]　次に、本発明者らは、乳化剤の種類を検討した。本発明者らは、下記表２に示す各試料を、上記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評価基準で評価した。結果を表２に示す。

[0106]

[表2]

試験例		2-1	2-2	2-3
（ａ２）乳化剤	（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０-３０））クロスポリマー＊１	0.08	–	–
	ステアロキシヒドロキシプロピルメチルセルロース＊１４	–	0.2	–
	ＰＥＧ－６０水添ヒマシ油＊１５	–	–	1
	ラウリルベタイン＊２	0.2	0.2	0.2
（ａ１）油分	カプリリルメチコン	1	1	1
	セバシン酸ジイソプロピル	7	7	7
	ジメチコン＊４	2	2	2
	ジメチコン＊１６	1	1	1
	ジメチコン＊１７	4	4	4
コアコロナ	（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ-９０）クロスポリマー	1	1	1
増粘剤	カルボマー＊１３	0.16	–	0.16
	（ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa）クロスポリマー＊18	–	0.3	
	カンテン	0.1	–	0.1
	キサンタンガム	0.1	–	0.1
油分	ＰＰＧ－１７	1	1	1
紫外線散乱剤	疎水化処理酸化チタン＊６	2	2	2
紫外線吸収剤	メトキシケイ化酸エチルヘキシル＊９	7.5	7.5	7.5
	エチルヘキシルトリアゾン＊１０	3	3	3
	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	1	1	1
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン＊１１	3	3	3
	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＊１２	2	2	2
	パルミチン酸デキストリン＊１９	1	1	1
	（ＨＤＩ／トリメチロールヘキシルラクトン）クロスポリマー＊２０	2	2	2
防腐剤	フェノキシエタノール	0.5	0.5	0.5
中和剤	水酸化Ｋ	0.11	0.11	0.11
アルコール	アルコール	8	8	8
保湿剤	グリセリン	1	1	1
水	水	To 100	To 100	To 100
使用感		◎	◎	○
耐水性		○	○	○

[0107] ＊１４　サンジェロース

＊１５　ニッコールＨＣＯ６０

＊１６　メチルポリシロキサン２０ＣＳ

＊１７　シリコーンＫＦ－９６Ａ－６Ｔ

＊１８　ＳＵＧＥＬ

＊１９　レオパールＫＬ

[0108] 試験例２－１～２－３から分かるように、（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０－３０））クロスポリマー以外の乳化剤を用いた系においても、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、優れた耐水性を発揮することが分かった。

[0109] さらに、本発明者らは、使用感をさらに向上するために、増粘剤を加えた系でも、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性が向上するか確認した。本発明者らは、下記表３に示す各試料を、上記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評価基準で評価した。結果を表３に示す。

[0110] [表3]

試験例		3－1	3－2	3－3	3－4
(ａ２) 乳化剤	ＰＥＧ－６０水添ヒマシ油	2	2	2	2
(ａ１)油分	セバシン酸ジイソプロピル	5	5	5	5
コアコロナ	（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ－９０）クロスポリマー	-	1	-	1
増粘剤	（PEG-240/デシルテトラデセス-20/HDI）コポリマー	1.5	1.5	-	-
	カンテン	-	-	5	5
	サクシノグリカン	0.2	0.2	0.2	0.2
	（ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa）クロスポリマー	-	-	0.2	0.2
紫外線吸収剤	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	10	10	10	10
	エチルヘキシルトリアゾン	3	3	3	3
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	3	3	3	3
	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	2	2	2	2
粉末	シリカ	3	3	3	3
中和剤	トリエタノールアミン	-	-	-	-
アルコール	アルコール	3	3	3	3
保湿剤	グリセリン 1,3-ブチレングルコール	2 5	2 5	2 5	2 5
水	水	To 100	To 100	To 100	To 100
安定姓					
耐水性		×	○	×	○
使用感		◎	◎	◎	◎

[0111] 試験例３－１～３－４から分かるように、増粘剤を加えた系でも、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性が向上することが分かった。

[0112] 次に、（Ａ）乳化粒子の（ａ１）油相に、粉末を加え、使用感をさらに向上するために、増粘剤を加えた系でも、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性が向上するか確認した。本発明者らは、下記表４に示す各試料を、上記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評価基準で評価した。結果を表４に示す。

[0113] [表4]

試験例		4－1	4－2	4－3	4－4
(ａ２)乳化剤	ＰＥＧ－６０水添ヒマシ油	2	0.5	2	0.5
(ａ１)油分	セバシン酸ジイソプロピル	5	5	5	5
粉末	イソドデカン	7	7	7	7
	イソステアリンサン	0.5	0.5	0.5	0.5
	セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.2	0.2	0.2	0.2
	疎水化処理酸化亜鉛	5	5	5	5
コアコロナ	（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ―９０）クロスポリマー	-	10	-	10
増粘剤	（アクリレーツ／メタクリル酸ステアレス－20）コポリマー	1.5	1.5	-	-
	ジェランガム	-	-	5	5
	サクシノグリカン	0.2	0.2	0.2	0.2
	（ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンNa）クロスポリマー	-	-	0.2	0.2
紫外線吸収剤	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	10	10	10	10
	エチルヘキシルトリアゾン	3	3	3	3
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	3	3	3	3
	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	2	2	2	2
粉末	シリカ	3	3	3	3
中和剤	トリエタノールアミン	-	-	-	-
アルコール	アルコール	3	3	3	3
保湿剤	グリセリン 1,3-ブチレングルコール	2 5	2 5	2 5	2 5
水	イオン交換水	To 100	To 100	To 100	To 100
耐水性		×	○	×	○
使用感		○	○	○	○

[0114] 試験例４－１～４－５から分かるように、乳化粒子内に粉末を加え、増粘剤を加えた系においても、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性と使用感に優れた水中油型化粧料が得られることが分かった。

[0115] 次に、本発明者らは、唇用化粧料に本発明を用いた。本発明者らは、下記表５に示す各試料を、上記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評

価基準で評価した。結果を表５に示す。

[0116] [表5]

試験例	5-1	5-2	5-3
水添ポリイソブテン	30%	30%	30%
水	to100%	to100%	to100%
ジフェニルジメチコン	10%	10%	10%
ワセリン	15%	15%	15%
ダイマージリノール酸(フィトステリル／ベヘニル)	5%	5%	5%
DPG	1%	1%	1%
ステアリン酸スクロース	1.50%	1.50%	1.50%
エタノール	1.50%	1.50%	1.50%
ポリソルベート60	1%	1%	1%
ベヘニルアルコール	0.50%	0.50%	0.50%
ステアリン酸ソルビタン	1%	1%	1%
ホウケイ酸(Ca／Al)	1%	1%	1%
(アクリレーツ／メタクリル酸メトキシPEG―90)クロスポリマー	-	0.50%	1.00%
ベントナイト	0.50%	0.50%	0.50%
ポリビニルアルコール	0.30%	0.30%	0.30%
安定化剤	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量
酸化チタン	1%	1%	1%
色材	適量	適量	適量
総量	100.00%	100.00%	100.00%
耐水性	×	○	○

[0117] いずれも、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性と使用感に優れた唇用化粧料が得られた。

[0118] 次に本発明者らは、まつ毛用化粧料に本発明を用いた。本発明者らは、下記表６に示す各試料を、上記製造方法により水中油型化粧料を調製し、上記評価基準で評価した。結果を表６に示す。

[0119]

[表6]

試験例	6-1	6-2	6-3
水	to100%	to100%	to100%
酢酸ステアリン酸スクロース	5%	5%	5%
アクリレーツコポリマー	5%	5%	5%
マイクロクリスタリンワックス	5%	5%	5%
BG	3%	3%	3%
イソプロパノール	1%	1%	1%
ステアリン酸スクロース	1%	1%	1%
エタノール	1.30%	2.80%	4.60%
ステアリン酸ソルビタン	1%	1%	1%
ポリソルベート60	1%	1%	1%
パチルアルコール	0.50%	0.50%	0.50%
ポリビニルアルコール	0.50%	0.50%	0.50%
ベントナイト	0.10%	0.10%	0.10%
PPG－2－デセス－30	0.10%	0.10%	0.10%
DPG	0.10%	0.10%	0.10%
安定化剤	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量
色材	適量	適量	適量
総量	100.00%	100.00%	100.00%
耐水性	△	○	○

[0120] いずれも、コアーコロナ型ミクロゲルを配合すると、耐水性と使用感に優れた眉毛用化粧料が得られた。

[0121] 次に本発明者らは、トリートメントに本発明を用いた。

[0122] ２－エチルヘキサン酸セチル　１．０

ジメチルポリシロキサン　６ＣＳ　２．０

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム　０．２５

（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ－９０）クロスポリマー　１．０

エタノール　５．０

セタノール　０．５

ベヘニルアルコール　３．０

ＢＧ　３．０

クエン酸　０．０５

乳酸ナトリウム液　０．０１

メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	０．１
ヒドロキシエチルセルロース	０．１
ＥＤＴＡ－２Ｎａ・２Ｈ２Ｏ	０．１
パラオキシ安息香酸エステル	適量
精製水	残余
香料	適量

[0123] 次に本発明者らは、ヘアワックスに本発明を用いた

[0124]

水	残余
エタノール	１０．０
ジプロピレングリコール	５．０
セテス－２５	１．５
ステアリン酸グリセリル（ＳＥ）	０．５
ベヘニルアルコール	３．５
カルナバロウ	５．０
キャンデリラロウ	５．０
マイクロクリスタリンワックス	２．５
ワセリン	１０．０
テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル	２．０
ジメチルポリシロキサン　６ＣＳ	２．０
（アクリレーツ／メタクリル酸メトキシＰＥＧ－９０）クロスポリマー	１．０
（ＶＰ／ＶＡ）コポリマー	１．５
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	０．１
乳酸Ｎａ	０．０５
乳酸	０．１
カルボマー	０．１
フェノキシエタノール	０．５
ＥＤＴＡ－２Ｎａ・２Ｈ２Ｏ	０．０２

香料	適量

[0125] これらは、いずれも、使用感、耐水性に優れたものであった。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）次の（ａ１）と（ａ２）からなる乳化粒子と、

（ａ１）油相

（ａ２）乳化剤

（Ｂ）次の（ｂ１）が分散している水相と、

（ｂ１）疎水性ゲル微粒子表面に、部分的に親水基を設けたコアーコロナ型ミクロゲル

を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

[請求項2] 請求項１記載の水中油型乳化組成物において、（Ｃ）増粘剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

[請求項3] 請求項１又は２に記載の水中油型乳化組成物において、（ａ１）油相中に紫外線吸収剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の水中油型乳化組成物

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の水中油型乳化組成物からなることを特徴とする化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. A61K8/37(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/89(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q5/00(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)
Int.Cl. A61K8/37, A61K8/06, A61K8/44, A61K8/81, A61K8/89, A61Q1/00, A61Q5/00, A61Q19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X	JP 2013-147486 A (SHISEIDO CO., LTD.) 01 August 2013, claims, paragraphs [0061], [0071], [0079]-[0084], production examples 5, 6, examples 3, 4 & US 2014/0343170 A1, claims, paragraphs [0112], [0122], [0123], [0133]-[0140], production examples 5, 6, examples 3, 4 & US 2016/0001244 A1 & WO 2013/094298 A1 & EP 2796193 A1	1-5
A	JP 2006-160725 A (SHISEIDO CO., LTD.) 22 June 2006 & WO 2006/051746 A1 & TW 200631969 A	1-5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30.03.2018	10.04.2018
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/JP2018/007823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-181514 A (KAWAMURA INST OF CHEM RES) 03 July 2001 (Family: none)	1-5
P, X	WO 2017/188319 A1 (SHISEIDO CO., LTD.) 02 November 2017, claims (Family: none)	1-5
P, A	WO 2017/057563 A1 (SHISEIDO CO., LTD.) 06 April 2017 & TW 201717892 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００７８２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/37(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/89(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q5/00(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.　A61K8/37, A61K8/06, A61K8/44, A61K8/81, A61K8/89, A61Q1/00, A61Q5/00, A61Q19/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
X	JP 2013-147486 A (株式会社　資生堂) 2013.08.01, 特許請求の範囲,[0061],[0071],[0079]-[0084],製造例 5-6,実施例 3-4 & US 2014/0343170 A1,特許請求の範囲,[0112],[0122]-[0123],[0133]-[0140],製造例 5-6,実施例 3-4 & US 2016/0001244 A1 & WO 2013/094298 A1 & EP 2796193 A1	1-5
A	JP 2006-160725 A (株式会社資生堂) 2006.06.22, & WO 2006/051746 A1 & TW 200631969 A	1-5

☑　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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０３．２０１８	１０．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　５３７５
松村　真里
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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
A	JP 2001-181514 A (財団法人川村理化学研究所) 2001.07.03, (ファミリーなし)	1-5
P,X	WO 2017/188319 A1 (株式会社　資生堂) 2017.11.02, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
P,A	WO 2017/057563 A1 (株式会社　資生堂) 2017.04.06, & TW 201717892 A	1-5