

【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 21 年 3 月 12 日 (2009.3.12)

【公開番号】特開 2007-254308 (P2007-254308A)

【公開日】平成 19 年 10 月 4 日 (2007.10.4)

【年通号数】公開・登録公報 2007-038

【出願番号】特願 2006-77945 (P2006-77945)

【国際特許分類】

A 6 1 K 8/25 (2006.01)

A 6 1 K 8/44 (2006.01)

A 6 1 K 8/891 (2006.01)

A 6 1 K 8/06 (2006.01)

A 6 1 Q 19/00 (2006.01)

A 6 1 K 47/02 (2006.01)

A 6 1 K 47/24 (2006.01)

A 6 1 K 9/107 (2006.01)

【 F I 】

A 6 1 K 8/25

A 6 1 K 8/44

A 6 1 K 8/891

A 6 1 K 8/06

A 6 1 Q 19/00

A 6 1 K 47/02

A 6 1 K 47/24

A 6 1 K 9/107

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 1 月 23 日 (2009.1.23)

【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】

固形の油性の有効成分を含有する油中水乳化剤形の皮膚外用剤であって、 1) 有機変性粘土鉱物と、 2) L - カルニチン及び / 又はその塩とを含有することを特徴とする、皮膚外用剤。

【請求項 2】

ジメチコン乃至はシクロメチコンを 15 ~ 30 質量% 含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の皮膚外用剤。

【請求項 3】

更に、ポリエーテル変性メチルポリシロキサンを 1 ~ 10 質量% 含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の皮膚外用剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は化粧料などの皮膚外用剤に関し、更に詳細には、油中水乳化剤形の皮膚外用剤に関する。

## 【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 0 3 】

一方、L - カルニチン及び / 又はその塩は、抗炎症作用等を有する化粧料用の有効成分として知られており、化粧料に含有させる技術は既に知られている（例えば、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6 を参照）が、油中水乳化剤形に配合することは知られていないし、有機変性粘土鉱物を用いた高内相の油中水乳化物において、系に安定に油溶性の有効成分、取り分け、固形の油溶性の有効成分を、十分な量包含せしめる作用を有することも全く知られていない。

## 【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 0 6 】

このような状況に鑑みて、本発明者らは、有機変性粘土鉱物を用いた高内相の油中水乳化物において、系に安定に油溶性の有効成分、取り分け、固形の油溶性の有効成分を、十分な量包含せしめる技術を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、L - カルニチン及び / 又はその塩を共存させることにより、前記油中水乳化物の系の安定性が高まり、前記有効成分を安定に系に包含できることを見だし、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 ）固形の油溶性の有効成分を含有する油中水乳化剤形の皮膚外用剤であって、（ 1 ）有機変性粘土鉱物と、（ 2 ）L - カルニチン及び / 又はその塩とを含有することを特徴とする、皮膚外用剤。

（ 2 ）ジメチコン乃至はシクロメチコンを 1 5 ~ 3 0 質量 % 含有することを特徴とする、

（ 1 ）に記載の皮膚外用剤。

（ 3 ）更に、ポリエーテル変性メチルポリシロキサンを 1 ~ 1 0 質量 % 含有することを特徴とする、（ 1 ）又は（ 2 ）に記載の皮膚外用剤。

## 【 手続補正 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 8

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 0 8 】

（ 1 ）本発明の皮膚外用剤の必須成分である有機変性粘土鉱物

本発明の皮膚外用剤は有機変性粘土鉱物を必須成分として含有することを特徴とする。ここで有機変性とは、粘土鉱物の一部に有機化合物の一部の間に、共有結合乃至はイオン結合を介して強固乃至は緩やかな結合を生ぜしめ、有機化合物の性質の一部乃至は全部を粘土鉱物に付与させることを意味し、このような変性としては 4 級アミン基と粘土鉱物のアニオン部分を結合させる方法、カルボキシル基と粘土鉱物のカチオン部分を結合させる方法等が例示でき、4 級アミン基と粘土鉱物のアニオン部分を結合させる方法が特に好ましく例示できる。

## 【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 1 】

本発明の皮膚外用剤に含有される４級アミノ基を有する化合物で変性された粘土鉱物の製造方法の一例を以下に説明する。

前記未変性粘土鉱物を分散媒に分散させる。該分散媒は水系の溶媒であることが好ましく、水であってもよい。分散未変性粘土鉱物を含む分散液に、さらに４級アミノ基を有する化合物を加え、よく攪拌する。４級アミノ基を有する化合物は、水に溶解されて加えられてもよい。加えられる４級アミノ基を有する化合物の量は、分散未変性粘土鉱物の量に対して０．１～２０質量％であることが好ましく、０．５～１５質量％であることがより好ましい。この様な構成を採ることにより、乳化系において、好ましい使用感を呈するためである。攪拌後、分散質を濾取し、脱水、乾固することにより本発明における変性粘土鉱物を得ることができる。あるいは、分散質を濾取することなく、減圧濃縮することにより分散媒を除去して乾固させることにより、本発明における変性粘土鉱物を得ることもできる。得られた変性粘土鉱物は、好ましくは所望のサイズ（粒径が１～１０００μmであることが好ましい）に粉砕され、本発明の皮膚外用剤に含有される。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 4 】

( 2 ) 本発明の皮膚外用剤の必須成分である L - カルニチン

本発明の皮膚外用剤は必須成分として、L - カルニチン及び／又はその塩を含有することを特徴とする。L - カルニチンは下記に示す構造を有しており、既に、化粧品用の原料として使用されている。この様な市販品を購入して使用することができる。又、試薬としても市販されているのでその入手は容易である。本発明では、かかる L - カルニチンをそのまま使用することもできるし、酸などとともに塩と為し、かかる塩を含有させることもできる。保存においては塩の状態の方が安定性が高いので、塩を用いることが好ましい。塩としては、通常皮膚外用剤で使用されている塩であれば特段の限定なく使用することができ、例えば、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩などの鉱酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩、乳酸塩、酢酸塩等の有機酸塩、グルタミン酸塩、アスパラギン酸塩等の酸性アミノ酸塩等が好適に例示できる。かかる成分は、前記有機変性粘土鉱物の作る構造を安定化させ、油性の有効成分を包含させる能力を向上せしめる作用を有する。この様な作用を発揮するためには、L - カルニチン及び／又はその塩は、L - カルニチン相当量に換算して、皮膚外用剤全量に対して、０．１～１０質量％含有することが好ましく、０．５～５質量％含有することがより好ましい。少なすぎると、前記効果を奏さない場合が存し、多すぎると却って乳化系を損なう場合が存するからである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 6 】

( 3 ) 本発明の皮膚外用剤

本発明の皮膚外用剤は、前記必須成分を含有することを特徴とする。本発明の皮膚外用剤は、油中水乳化剤形である。これは、必須成分である有機変性粘土鉱物が、油中水乳化剤形の組成物を作るのに非常に好適であるためである。殊に、高内相の油中水乳化剤形が好適である。ここで、高内相の油中水乳化剤形とは、水の質量と、エタノールの質量と、

多価アルコールの質量との和が、50質量%を超えるものを意味する。又、前記の如くに、油中水乳化剤形の使用感、仕上がり感の欠点を補うために、シリコーンを含有することが好ましく、該シリコーンの含有量としては、10～35質量%含有することが好ましく、より好ましくは、20～30質量%である。この内、ジメチコン乃至はシクロメチコンは10～30質量%が好ましく、15～25質量%がより好ましい。特にジメチコン及びシクロメチコンの質量の和に対して、シクロメチコンの質量が50%以上であることが好ましい。ジメチコン、シクロメチコン以外のシリコーンとしては、POE変性メチルポリシロキサン、POP変性メチルポリシロキサン、POP・POE変性メチルポリシロキサン等のポリエーテル変性メチルポリシロキサンが好適に例示でき、かかる成分を含有することが油中水乳化系を安定化できるので好ましい。かかるポリエーテル変性メチルポリシロキサンの好ましい含有量は、0.5～5質量%、1～3質量%がより好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明の皮膚外用剤は、前記の構成を採ることにより、系に安定に固形の油溶性の有効成分を含有させることができる。この様な有効成分としては、例えば、ウルソール酸、オレアノール酸、ベツリン酸などのトリテルペン酸、前記トリテルペン酸のアルキルエステル、アルケニルエステル、芳香族エステルなどの誘導体、スフィンゴシン類、セラミド類、フィトステロール類、フィトステロールグルコシドなどのフィトステロールの配糖体が好適に例示できる。前記フィトステロールは、植物性ステロール類の総称であり、植物性のステロール類には、スチグマスタノール、カンベステロール、シトステロールなどが存し、これらを一括して、フィトステロールと総称している。フィトステロールとしては小麦胚芽などの植物体から、複数のフィトステロールを含有するステロール分画を取り出して用いる場合が多く、この様な分画のみを精製した化粧料原料も市販されており、本発明のかかる市販原料を購入して利用することができる。この様な市販原料としては、例えば、岡安商店株式会社から販売されている「フィトステロール」などが存する。この様な固形の油溶性の有効成分の好ましい含有量は、それぞれ0.05～0.5質量%である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

前記の成分以外に、本発明の皮膚外用剤においては、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できる。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボガド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラワー油、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、プリスタン、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等；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-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、

ジカブ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、トリス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変性ポリシロキサン等のシリコン油等の油剤類；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、P O E ソルビタン脂肪酸エステル類（P O E ソルビタンモノオレエート、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン等）、P O E ソルビット脂肪酸エステル類（P O E - ソルビットモノラウレート等）、P O E グリセリン脂肪酸エステル類（P O E - グリセリンモノイソステアレート等）、P O E 脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレエート、P O E ジステアレート等）、P O E アルキルエーテル類（P O E 2 - オクチルデシルエーテル等）、P O E アルキルフェニルエーテル類（P O E ノニルフェニルエーテル等）、プルロニック型類、P O E ・ P O P アルキルエーテル類（P O E ・ P O P 2 - デシルテトラデシルエーテル等）、テトロニック類、P O E ヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（P O E ヒマシ油、P O E 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 2 0 2 号、赤色 2 2 8 号、赤色 2 2 6 号、黄色 4 号、青色 4 0 4 号、黄色 5 号、赤色 5 0 5 号、赤色 2 3 0 号、赤色 2 2 3 号、橙色 2 0 1 号、赤色 2 1 3 号、黄色 2 0 4 号、黄色 2 0 3 号、青色 1 号、緑色 2 0 1 号、紫色 2 0 1 号、赤色 2 0 4 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 B 6 塩酸塩、ビタミン B 6 トリパルミテート、ビタミン B 6 ジオクタノエート、ビタミン B 2 又はその誘導体、ビタミン B 12、ビタミン B 15 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 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 4】

< 試験例 1 >

化粧料 1、比較例 1 及び比較例 2 を、- 1 0 ℃で 2 4 時間保持した後、2 4 時間かけて 5 ℃まで昇温し、2 4 時間 5 ℃に保持し、2 4 時間かけて - 1 0 ℃まで冷却する動作を 1 サイクルとする、周期的温度変化保存庫である、冬場エージングボックス中に 1 ヶ月保存し、2 0 ℃に 1 において、血球計数板に延ばし、2 0 視野を 1 0 0 倍の倍率で観察し、不溶性の固体の数を計数し、1 視野あたりの平均数を求めた。化粧料 1 には全く析出固体は観察されなかったが、比較例 1 では、5 . 6 個、比較例 2 では 9 . 1 個を観察した。これより、本発明の化粧料は油溶性の有効成分保持効果に優れることがわかる。