

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-109958
(P2017-109958A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/894 (2006.01)		A 6 1 K 8/894	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/73 (2006.01)		A 6 1 K 8/73	
A 6 1 K 8/25 (2006.01)		A 6 1 K 8/25	
A 6 1 K 8/39 (2006.01)		A 6 1 K 8/39	
A 6 1 K 8/31 (2006.01)		A 6 1 K 8/31	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2015-246142 (P2015-246142)	(71) 出願人	391023932 ロレアル
(22) 出願日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	新美 類 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 ケー ーエスピーアールアンドディー日本ロレアル株式会社内
		(72) 発明者	リテシュ・シンハ 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 ケー ーエスピーアールアンドディー日本ロレアル株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 油中水型エマルジョン組成物

(57) 【要約】

【課題】 W/O型エマルジョン中の水の量が相対的に多くなるときでも十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる、W/O型エマルジョン形態の組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、(a)少なくとも1種の乳化性シリコーンエラストマーと、(b)100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上の吸油能を有する、少なくとも1種の親水性吸油粉末と、(c)少なくとも1種の疎水性吸油粉末と、(d)少なくとも1種の有機変性クレイと、(e)少なくとも1種の油と、(f)水とを含む、W/O型エマルジョン形態の組成物に関する。本発明による組成物は、十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる。本発明による組成物中の水の量が相対的に多くなるときでも、それらは、十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 少なくとも1種の乳化性シリコンエラストマーと、
- (b) 100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上の吸油能を有する、少なくとも1種の親水性吸油粉末と、
- (c) 少なくとも1種の疎水性吸油粉末と、
- (d) (b)親水性吸油粉末及び(c)疎水性吸油粉末とは異なる少なくとも1種の有機変性クレイト、
- (e) 少なくとも1種の油と、
- (f) 水と

を含む、W/O型エマルジョン形態の組成物。

10

【請求項 2】

- (a) 乳化性シリコンエラストマーが、少なくとも1つの親水性部分を有する少なくとも1種の架橋シリコンポリマーを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

- 親水性部分が、少なくとも1つのポリオキシアルキレン鎖及び/又は少なくとも1つのポリグリセリル鎖を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

- 組成物中の(a)乳化性シリコンエラストマーの量が、組成物の総質量に対して0.01~15質量%、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%である、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 5】

- (b) 親水性吸油粉末が、セルロース、シリカ、シリケート、パーライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、又はそれらの混合物を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

- 組成物中の(b)親水性吸油粉末の量が、組成物の総質量に対して0.01~20質量%、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは1~10質量%である、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

- (c) 疎水性吸油粉末が、200ml/100g以上、好ましくは250ml/100g以上、より好ましくは300ml/100g以上の吸油能を有する、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 8】

- (c) 疎水性吸油粉末が、疎水性シリカ、特にシリル化シリカ、ポリアミド(特にナイロン-6)粉末、アクリルポリマー、特にポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、ポリアリルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、又はエチレングリコールジメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマーの粉末、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

- 組成物中の(c)疎水性吸油粉末の量が、組成物の総質量に対して0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%である、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 10】

- (d) 有機変性クレイが、有機変性ベントナイト、有機変性ヘクトライト、及びそれらの混合物から選択される、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

- 組成物中の(d)有機変性クレイの量が、組成物の総質量に対して0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%である、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

50

【請求項 1 2】

(c)疎水性吸油粉末/(d)有機変性クレーの質量比が、3未満、好ましくは2以下、より好ましくは1以下である、請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

組成物中の(e)油の量が、組成物の総質量に対して5~70質量%、好ましくは10~50質量%、より好ましくは15~30質量%である、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

組成物中の(f)水の量が、組成物の総質量に対して30~70質量%、好ましくは40~65質量%、より好ましくは50~60質量%である、請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 5】

ケラチン物質へ請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物を塗布する工程を含む、ケラチン物質、好ましくは皮膚のための化粧方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油中水型(W/O)エマルジョン形態の組成物、より具体的にはメーキャップ用及び/又はスキンケア用の化粧用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧品又は皮膚科学の分野においてW/O型エマルジョンを使用することは既知の慣例である。脂肪相中に分散された水性相から成るこれらのエマルジョンは外部脂肪相を有し、したがって、W/O型エマルジョンベースの化粧料/皮膚科用製品は、快適な触感をもたらすことができる。

【0003】

相対的に多量の水を含むW/O型エマルジョンは、高分散相W/O型エマルジョンと呼ばれる。一般に、高分散相W/O型エマルジョンは、エマルジョンの外部脂肪相による良好な耐水性又は耐汗性に加えて、相対的に多量の水によるよりみずみずしい感覚をもたらすことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第5,236,986号

【特許文献 2】米国特許第5,412,004号

【特許文献 3】米国特許第5,837,793号

【特許文献 4】米国特許第5,811,487号

【特許文献 5】WO-A-2004/024798

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Walter Noll's Chemistry and Technology of Silicones、1968年、Academic Press社

【非特許文献 2】Cosmetics and Toiletries、91号、1976年1月、27~32頁、Todd & Byers、Volatile Silicone Fluids for Cosmetics

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、W/O型エマルジョン中の水の量が相対的に多くなる場合、十分な抗皮脂又は抗てかり効果を示しうるW/O型エマルジョンを得ることは困難でありうる。なぜなら、W/O型エマルジョン中の相対的に少量の脂肪相により、典型的には疎水性である吸油粉末を十分な量含有するのは、不可能でありうるからである。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、W/O型エマルジョン中の水の量が相対的に多くなるときでも十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる、W/O型エマルジョン形態の組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的は、

- (a)少なくとも1種の乳化性シリコーンエラストマーと、
- (b)100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上の吸油能を有する、少なくとも1種の親水性吸油粉末と、
- (c)少なくとも1種の疎水性吸油粉末と、
- (d)(b)親水性吸油粉末及び(c)疎水性吸油粉末とは異なる少なくとも1種の有機変性クレイト、
- (e)少なくとも1種の油と、
- (f)水と

を含むW/O型エマルジョン形態の組成物によって達成できる。

【0009】

(a)乳化性シリコーンエラストマーは、少なくとも1つの親水性部分を有する少なくとも1種の架橋シリコーンポリマーを含んでいてもよい。親水性部分は、少なくとも1つのポリオキシアルキレン鎖及び/又は少なくとも1つのポリグリセリル鎖を含んでいてもよい。

【0010】

組成物中の(a)乳化性シリコーンエラストマーの量は、組成物の総質量に対して0.01~15質量%、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%であってよい。

【0011】

(b)親水性吸油粉末は、セルロース、シリカ、シリケート、パーライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、又はそれらの混合物を含んでいてもよい。

【0012】

組成物中の(b)親水性吸油粉末の量は、組成物の総質量に対して0.01~20質量%、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは1~10質量%であってよい。

【0013】

(c)疎水性吸油粉末は、200ml/100g以上、好ましくは250ml/100g以上、より好ましくは300ml/100g以上の吸油能を有していてもよい。

【0014】

(c)疎水性吸油粉末は、疎水性シリカ、特にシリル化シリカ、ポリアミド(特にナイロン-6)粉末、アクリルポリマー、特にポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、ポリアリルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、又はエチレングリコールジメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマーの粉末、及びそれらの混合物からなる群から選択できる。

【0015】

組成物中の(c)疎水性吸油粉末の量は、組成物の総質量に対して0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%であってよい。

【0016】

(d)有機変性クレイは、有機変性ベントナイト、有機変性ヘクトライト、及びそれらの混合物から選択できる。

【0017】

組成物中の(d)有機変性クレイの量は、組成物の総質量に対して0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%であってよい。

【0018】

(c)疎水性吸油粉末/(d)有機変性クレイの質量比は、3未満、より好ましくは2以下、更により好ましくは1以下であることが好ましい。

【0019】

10

20

30

40

50

組成物中の(e)油の量は、組成物の総質量に対して5~70質量%、好ましくは20~50質量%、より好ましくは15~30質量%であってよい。

【0020】

組成物中の(f)水の量は、組成物の総質量に対して30~70質量%、好ましくは40~65質量%、より好ましくは50~60質量%であってよい。

【0021】

本発明はまた、ケラチン物質へ本発明による組成物を塗布する工程を含む、ケラチン物質、好ましくは皮膚のための化粧方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0022】

鋭意検討の結果、本発明者らは、W/O型エマルジョン中の水の量が相対的に多くなるときでも十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる、W/O型エマルジョン形態の組成物を提供可能であることを発見した。

【0023】

したがって、本発明による組成物はW/O型エマルジョン形態であり、

(a)少なくとも1種の乳化性シリコーンエラストマーと、

(b)100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上の吸油能を有する、少なくとも1種の親水性吸油粉末と、

(c)少なくとも1種の疎水性吸油粉末と、

(d)(b)親水性吸油粉末及び(c)疎水性吸油粉末とは異なる少なくとも1種の有機変性クレイト、

(e)少なくとも1種の油と、

(f)水と

を含む。

【0024】

「W/O型エマルジョン」又は「油中水型エマルジョン」という用語は、連続的脂肪相又は油相及び該脂肪相又は油相中に分散された液滴形態の水性相又は水相を含む、任意の巨視的に均質な組成物を意味する。

【0025】

本発明による組成物は、十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる。本発明による組成物中の水の量が相対的に多くなるときでも、それらは、十分な抗皮脂又は抗てかり効果を提供できる。

【0026】

更に、本発明による組成物は安定的であり、その乳化状態を長期間維持できる。更に、親水性吸油粉末は本発明による組成物中に、組成物中の水の量が増加するときでも、よく分散できる。

【0027】

本発明による組成物は、W/O型エマルジョン形態であるので、本発明による組成物はまた、良好な耐水性又は耐汗性を、快適な触感及び良好な塗布性ととも提供できる。

【0028】

加えて、本発明による組成物中の水の量が増加するとき、組成物は、相対的に多量の水によるよりみずみずしい感覚を提供できる。

【0029】

以下、本発明による組成物を詳細に記述する。

【0030】

[乳化性シリコーンエラストマー]

本発明による組成物は、少なくとも1種の(a)乳化性シリコーンエラストマーを含む。2種以上の(a)乳化性シリコーンエラストマーを使用する場合は、それらは同じであってもよく又は異なってもよい。

【0031】

10

20

30

40

50

「シリコーンエラストマー」という用語は、粘弾性を有する柔軟で変形可能な物質である、部分又は完全架橋オルガノポリシロキサンを意味することが意図されている。その弾性係数は、この物質を変形に耐えるものとし、限定的な伸長及び収縮能力を有するものとする。この物質は、伸縮後にその原形に戻ることができる。

【0032】

「乳化性シリコーンエラストマー」の「乳化性」という用語は、シリコーンエラストマーが乳化可能であること、又は乳化剤としての機能を有することを意味する。

【0033】

(a) 乳化性シリコーンエラストマーは、一般に、本発明による組成物の脂肪相中に導入され、この脂肪相の一部でありうる。

10

【0034】

本発明に従って使用される(a) 乳化シリコーンエラストマーは、少なくとも1つの親水性鎖を含む架橋エラストマーオルガノポリシロキサンであってもよく、この鎖は特にオキシアルキレン化又はグリセリル化されていることがありうる。したがって、(a) 乳化性シリコーンエラストマーは少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖及び/又は1つのグリセリル化鎖を含むシリコーンエラストマーから選択できる。

【0035】

(a) 乳化性シリコーンエラストマーは、少なくとも1つの親水性部分を有する少なくとも1種の架橋シリコーンポリマーを含むことが好ましい。親水性部分は、少なくとも1つのポリオキシアルキレン鎖及び/又は少なくとも1つのポリグリセリル鎖を含んでいてもよい。

20

【0036】

少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖を含むシリコーンエラストマーは、例えば、文献米国特許第5,236,986号及び米国特許第5,412,004号に記載のとおり、特に、ケイ素にそれぞれ結合された少なくとも2つの水素を含有するジオルガノポリシロキサン(A1)と、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を有するポリオキシアルキレン(B1)との、特に触媒(C1)、特に白金触媒の存在下での付加反応及び架橋により得られる。

【0037】

化合物(A1)は、エラストマーオルガノポリシロキサンの形成のためのベース化合物であり、架橋は、化合物(A1)と化合物(B1)との、触媒(C1)の存在下での付加反応を介して生じる。

30

【0038】

化合物(B1)は、有利には、化合物(A1)のSi-H結合と反応する少なくとも2つのビニル基をシリコーン鎖の ~ 位に含有するオキシエチレン化及び/又はオキシプロピレン化合物である。化合物(B1)は、特に、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するポリオキシアルキレン(特にポリオキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン)であってもよい。

【0039】

化合物(A1)のケイ素原子に結合される有機基は、1~18個の炭素原子を含有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシル(又はラウリル)、ミリスチル、セチル又はステアリル;置換アルキル基、例えば2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル又は3,3,3-トリフルオロプロピル;アリール基、例えばフェニル、トリル又はキシリル;置換アリール基、例えばフェニルエチル;及び置換一価炭化水素系基、例えばエポキシ基、カルボン酸エステル基又はメルカプト基であってもよい。

40

【0040】

したがって、化合物(A1)は、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロゲノポリシロキサン、トリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサンコポリマー、環状ジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサンコポリマー及びトリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサンラウリルメチル-シロキサンコポリマーから選択できる。

【0041】

化合物(C1)は架橋反応触媒であり、担体上のクロロ白金酸、クロロ白金酸-オレフィン

50

錯体、クロロ白金酸-アルケニルシロキサン錯体、クロロ白金酸-ジケトン錯体、白金黒及び白金から特に選択できる。

【0042】

触媒(C1)は、好ましくは、清浄白金金属として、1000質量部の化合物(A1)及び(B1)の総量当たり、0.1~1000質量部、より一層良好には1~100質量部の量で添加される。

【0043】

特に、少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖を含むシリコーンエラストマーは、白金触媒の存在下で、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するポリオキシアルキレン(特に、ポリオキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン)と、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロゲノポリシロキサンの反応により得られる。

10

【0044】

本発明に従って使用される少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖を含むシリコーンエラストマーは、好ましくは少なくとも1つのオキシエチレン化鎖を含むシリコーンエラストマーである。

【0045】

加えて、少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖を含むシリコーンエラストマーは、好ましくは、少なくとも1種の炭化水素系油及び/又は1種のシリコーン油中のゲルの形態で運搬される。したがって、(a)乳化性シリコーンゲルは、ゲルの形態でありうる。これらのゲル中で、少なくとも1つのオキシアルキレン化鎖を含むエラストマーは、一般に、非球状粒子の形態である。

20

【0046】

ポリオキシアルキレン化シリコーンエラストマーは、文献米国特許第5,236,986号、米国特許第5,412,004号、米国特許第5,837,793号及び米国特許第5,811,487号に特に記載されており、これらの内容は、参照により組み込まれる。

【0047】

少なくとも1つのオキシエチレン化鎖を含むシリコーンエラストマーとして、信越化学工業株式会社により、

ジメチコン/PEG-10ジメチコンビニルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-21の名称で販売されているもの(活性物質が27%)、

PEG-10ジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-20の名称で販売されているもの(活性物質が100%)、

30

ジメチコン/PEG-10/15クロスポリマー、例えばKSG-210の名称で販売されているもの(シリコーン油中、活性物質のシリコーンエラストマーが25%)、

シクロペンタシロキサン(及び)ジメチコン/PEG-10/15クロスポリマー、例えばKSG-240の名称で販売されているもの、

鉱油(及び)PEG-15/ラウリルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-310の名称で販売されているもの、

イソドデカン(及び)PEG-15/ラウリルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-320の名称で販売されているもの、

40

イソドデカン(及び)PEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-320Zの名称で販売されているもの、

シクロペンタシロキサン(及び)PEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-350Zの名称で販売されているもの、

ジメチコン(及び)PEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-360Z及びKSG-380Zの名称で販売されているもの(シリコーン油中、活性物質のシリコーンエラストマーが25~45%)、

という名称で販売されているもの、又は、

Dow Corning社により、

PEG-12ジメチコンクロスポリマー、例えばDC9010の名称で販売されているもの(活性物質が11%)、並びに

50

シクロペンタシロキサン(及び)PEG-12ジメチコンクロスポリマー、例えばDC9011の名称で販売されているもの(活性物質が91%)、
という名称で販売されているものを特に使用できる。

【0048】

これらの製品は、一般に、シリコーンエラストマーの粒子を含有する油性ゲルの形態である。

【0049】

ジメチコン/PEG-10/15クロスポリマー、例えばKSG-210の名称で販売されているもの、PEG/15ラウリルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-320の名称で販売されているもの、及びPEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコンクロスポリマー、例えばKSG-380Zの名称で販売されているものが、好ましくは使用される。

10

【0050】

(a)乳化性シリコーンエラストマーはまた、少なくとも1つのグリセリル化鎖を含むシリコーンエラストマーからも選択できる。

【0051】

少なくとも1つのグリセリル化鎖を含むシリコーンエラストマーは、特に、ケイ素に結合された少なくとも1つの水素を含有するジオルガノポリシロキサン(A2)と、エチレン性不飽和基を有するポリグリセリル化化合物(B2)との、特に触媒(C2)、特に白金触媒の存在下での付加反応及び架橋により得られる。

【0052】

特に、オルガノポリシロキサンは、白金触媒の存在下で、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するポリグリセリル化化合物と、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロゲノポリシロキサンとの反応により得られてもよい。

20

【0053】

化合物(A2)は、エラストマーオルガノポリシロキサンの形成のためのベース化合物であり、架橋は、化合物(A)と化合物(B2)との、触媒(C2)の存在下での付加反応を介して生じる。

【0054】

化合物(A2)は、特に、各分子の別個のケイ素原子に結合する少なくとも2つの水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。化合物(A2)は、特に化合物(B2)と容易に相溶性であるために、25℃で1~50000センチストークの範囲の粘度を有していてもよい。

30

【0055】

化合物(A2)のケイ素原子に結合される有機基は、1~18個の炭素原子を含有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシル(又はラウリル)、ミリスチル、セチル又はステアリル;置換アルキル基、例えば2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル又は3,3,3-トリフルオロプロピル;アリール基、例えばフェニル、トリル又はキシリル;置換アリール基、例えばフェニルエチル;及び置換一価炭化水素系基、例えばエポキシ基、カルボン酸エステル基又はメルカプト基であってもよい。好ましくは、該有機基は、メチル、フェニル及びラウリル基から選択される。

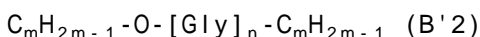
【0056】

したがって、化合物(A2)は、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロゲノポリシロキサン、トリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサンコポリマー、環状ジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサンコポリマー、及びトリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルヒドロゲノシロキサン-ラウリルメチル-シロキサンコポリマーから選択できる。

40

【0057】

化合物(B2)は、下の式(B'2)



に対応するポリグリセリル化化合物であってもよく、

式中、mは、2~6の範囲の整数であり、nは、2~200の範囲、好ましくは、2~100、優先的

50

には2~50の範囲、より一層良好には2~20の範囲、なおより一層良好には2~10の範囲、なおより一層良好には2~5の範囲の整数であり、特に、nは3に等しく、Glyは、 $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-}$ 又は $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{OH)-O-}$ を意味する。

【0058】

有利には、化合物(B2)の1分子当たりのエチレン性基の数と、化合物(A2)の1分子当たりのケイ素原子に結合された水素原子の数との総和は、少なくとも4である。

【0059】

化合物(A2)におけるケイ素原子に結合された水素原子の総量の、化合物(B2)におけるすべてのエチレン性不飽和基の総量に対する分子比が、1/1~20/1の範囲内になる量で、化合物(A2)を添加するのが有利である。

10

【0060】

化合物(C2)は架橋反応触媒であり、担体上のクロロ白金酸、クロロ白金酸-オレフィン錯体、クロロ白金酸-アルケニルシロキサン錯体、クロロ白金酸-ジケトン錯体、白金黒及び白金から特に選択できる。

【0061】

触媒(C2)は、好ましくは、清浄白金金属として、1000質量部の化合物(A2)及び(B2)の総量当たり、0.1~1000質量部、より一層良好には1~100質量部の量で添加される。

【0062】

本発明に従って使用される少なくとも1つのグリセリル化鎖を含むシリコーンエラストマーは、一般に、少なくとも1種の炭化水素系油及び/又は1種のシリコーン油との混合物としてのゲルの形態である。これらのゲル中で、少なくとも1つのグリセリル化鎖を含むエラストマーは、一般に、非球状粒子の形態である。

20

【0063】

かかるエラストマーは、文献WO-A-2004/024798に特に記載されている。

【0064】

少なくとも1つのグリセリル化鎖を含むシリコーンエラストマーとして、信越化学工業株式会社により、ジメチコン/ポリグリセリン-3クロスポリマー、例えばKSG-710の名称で販売されているもの(25%の活性物質を含有)、
 鉱油(及び)ラウリルジメチコン/ポリグリセリン-3クロスポリマー、例えばKSG-810の名称で販売されているもの、
 イソドデカン(及び)ラウリルジメチコン/ポリグリセリン-3クロスポリマー、例えばKSG-820の名称で販売されているもの、
 トリエチルヘキサノイン(及び)ラウリルジメチコン/ポリグリセリン-3クロスポリマー、例えばKSG-830の名称で販売されているもの、並びに
 スクアラン(及び)ラウリルジメチコン/ポリグリセリン-3クロスポリマー、例えばKSG-840の名称で販売されているもの、
 という名称で販売されているものを使用できる。

30

【0065】

本発明による組成物中の(a)乳化性シリコーンエラストマーの量は、組成物の総質量に対して0.01~15質量%、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%であってよい。

40

【0066】

[親水性吸油粉末]

本発明による組成物は、少なくとも1種の(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末を含む。2種以上の(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末を使用する場合は、それらは同じであってもよく又は異なってもよい。

【0067】

(b)親水性吸油粉末は、油又は液体脂肪物質、例えば皮脂を(皮膚から)吸収(及び/又は

50

吸着)可能である。

【0068】

(b)親水性吸油粉末は、粒子の形態である。(b)親水性吸油粉末の(一次)粒径は、0.01~100 μ m、好ましくは0.05~70 μ m、より好ましくは0.1~50 μ mであってもよい。(一次)粒径は、例えば、SEM等により得られる写真画像から抽出及び測定すること、粒径分析器、例えばレーザー回折粒径分析器を使用すること等により測定できる。粒径分析器、例えばレーザー回折粒径分析器を使用することが好ましい。この場合、(一次)粒径は、数平均(一次)粒径である。

【0069】

本発明の目的のために、「親水性」吸油粉末という用語は、該粉末(又は粒子)が、凝集体を形成しないように水性相中に個別に分散されることを意味する。

10

【0070】

(b)親水性吸油粉末は、100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上、更により好ましくは250ml/100g以上の吸油能を有する。

【0071】

(b)親水性吸油粉末は、100ml/100g~2000ml/100g、好ましくは100ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは100ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。更に、(b)親水性吸油粉末は、150ml/100g~2000ml/100g、好ましくは150ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは150ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。更に、(b)親水性吸油粉末は、200ml/100g~2000ml/100g、好ましくは200ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは200ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。

20

【0072】

(b)親水性吸油粉末により吸収(及び/又は吸着)される油の量は、下に記載の方法に従って湿潤点を測定することにより特徴づけられうる。湿潤点で測定される吸油能は、 W_p と記され、均質なペーストを得るために100gの粒子に添加する必要のある油の量に相当する。

【0073】

吸収(及び/又は吸着)される油の量は、ISO規格 787/5-1980に記載の、粉末の吸油量を決定するための方法に従って測定できる。これは、湿潤点の測定による、粉末の利用可能表面上に吸収/吸着される油の量に相当する。

【0074】

約0.5gから約5gの間のm(グラム単位)の量の(b)親水性吸油粉末[この量は(b)親水性吸油粉末の密度に依存するが、典型的には2gである]を、ガラスプレート上に置き、次いで、イソノナン酸イソノニルを滴下添加する。

30

【0075】

4~5滴の精製亜麻仁油の添加後、スパチュラを使用してイソノナン酸イソノニルを(b)親水性吸油粉末に組み込み、イソノナン酸イソノニルと粉末の集合体が形成されるまでイソノナン酸イソノニルを添加し続ける。集合体が形成された時点で、イソノナン酸イソノニルを1滴ずつ添加し、次いで、混合物をスパチュラで磨りつぶす。堅く滑らかなペーストが得られたら、イソノナン酸イソノニルの添加を中止する。このペーストは、ひび割れること又は塊を形成することなしに、ガラスプレート上に広げることができなければならない。次いで、使用したイソノナン酸イソノニルの体積 V_s (mlで表す)を記録する。

40

【0076】

吸油量は、 V_s/m 比に相当する。

【0077】

(b)親水性吸油粉末は、有機性のものであっても無機性のものであってもよい。

【0078】

(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末は、セルロース、シリカ、シリケート、パーライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、及びそれらの混合物から選択できる。

【0079】

50

(b) 親水性吸油粉末は、セルロース、シリカ、シリケート、パーライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0080】

当業者は、以下の物質の中から、(b)100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上の吸油能を有する親水性粉末を選択できる。

【0081】

挙げられるセルロースには、例えば、日本の大東化成工業株式会社により市販されている以下の球状セルロース粒子が含まれる。すなわち、Cellulobeads USF(吸油量は250ml/100g)、粒径4 μ m(多孔性セルロース)。

10

【0082】

挙げられるシリカ粉末には、多孔質シリカミクロスフェア、特に、旭硝子株式会社によりSunsphere(登録商標)H53及びSunsphere(登録商標)H33(吸油量は370ml/100gに等しい)、Kobo社によりMSS-500-3Hの名称で販売されているもの;非晶質中空シリカ粒子、特にKobo社によりSilica Shellsの名称で販売されているもの(吸油量は550ml/100gに等しい);富士シリシア化学株式会社によりSyllysia 350の名称で販売されている多孔質シリカミクロスフェア(吸油量は310ml/100gに等しい);並びにOriental Silycas社によりFinesil X35の名称で販売されているシリカ粉末(吸油量は380ml/100gに等しい)が含まれる。

【0083】

特に挙げられるシリケートは、協和化学工業株式会社によりKyowaad(登録商標)700PELの名称で販売されているケイ酸アルミニウム(吸油量は195ml/100gに等しい)である。

20

【0084】

特に挙げられるパーライト粉末は、World Minerals社によりOptimat(登録商標)1430 OR及びOptimat(登録商標)2550 ORの名称で販売されている製品(吸油量は240ml/100gに等しい)である。

【0085】

特に挙げられる炭酸マグネシウム粉末は、Buschle & Lepper社によりTipo Carbomagel(登録商標)という商品名で販売されている製品(吸油量は214ml/100gに等しい)である。

【0086】

特に挙げられる炭酸マグネシウム/水酸化マグネシウム粉末は、日鉄鉱業株式会社によりMg Tubeの名称で販売されている $m\text{MgCO}_3 \cdot n\text{Mg(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の製品(吸油量は250~310ml/100gに等しい)である。

30

【0087】

(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末は、組成物の総質量に対して0.01質量%~20質量%の範囲、好ましくは0.1質量%~15質量%の範囲、優先的には1質量%~10質量%の範囲の量で、本発明による組成物中に存在していてもよい。

【0088】

[疎水性吸油粉末]

本発明による組成物は、少なくとも1種の(c)疎水性吸油粉末を含む。2種以上の(c)疎水性吸油粉末を使用する場合は、それらは同じであってもよく又は異なってもよい。

40

【0089】

(c)疎水性吸油粉末は、油又は液体脂肪物質、例えば皮脂を(皮膚から)吸収(及び/又は吸着)可能である。

【0090】

(c)疎水性吸油粉末は、粒子の形態である。(c)疎水性吸油粉末の(一次)粒径は、0.01~100 μ m、好ましくは0.05~70 μ m、より好ましくは0.1~50 μ mであってもよい。(一次)粒径は、例えば、SEM等により得られる写真画像から抽出及び測定すること、粒径分析器、例えばレーザー回折粒径分析器を使用すること等により測定できる。粒径分析器、例えばレーザー回折粒径分析器を使用することが好ましい。この場合、(一次)粒径は、数平均(一次)粒径である。

50

【0091】

本発明の目的のために、「疎水性」吸油粉末という用語は、該粉末(又は粒子)が、凝集体を形成しないように油性相中に個別に分散されることを意味する。

【0092】

この(c)疎水性吸油粉末は、本発明による組成物の脂肪相中に存在しうる。

【0093】

(c)疎水性吸油粉末の吸油能は限定されない。(c)疎水性吸油粉末は、100ml/100g以上、好ましくは150ml/100g以上、より好ましくは200ml/100g以上、更により好ましくは250ml/100g以上、特に好ましくは300ml/100g以上の吸油能を有することが好ましい。

【0094】

(c)疎水性吸油粉末は、100ml/100g~2000ml/100g、好ましくは100ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは100ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。更に、(c)疎水性吸油粉末は、150ml/100g~2000ml/100g、好ましくは150ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは150ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。更に、(c)疎水性吸油粉末は、200ml/100g~2000ml/100g、好ましくは200ml/100g~1500ml/100g、より好ましくは200ml/100g~1000ml/100gの範囲の吸油能を有していてもよい。

【0095】

(c)疎水性吸油粉末により吸収(及び/又は吸着)される油の量は、下に記載の方法に従って湿潤点を測定することにより特徴づけられうる。湿潤点で測定される吸油能は、 W_p と記され、均質なペーストを得るために100gの粒子に添加する必要のある油の量に相当する。

【0096】

吸収(及び/又は吸着)される油の量は、ISO規格 787/5-1980に記載の、粉末の吸油量を決定するための方法に従って測定できる。これは、湿潤点の測定による、粉末の利用可能表面上に吸収/吸着される油の量に相当する。

【0097】

約0.5gから約5gの間の量 m (グラム単位)の(c)疎水性吸油粉末[この量は(c)疎水性吸油粉末の密度に依存するが、典型的には2gである]を、ガラスプレート上に置き、次いで、イソノナン酸イソノニルを滴下添加する。

【0098】

4~5滴の精製亜麻仁油の添加後、スパチュラを使用してイソノナン酸イソノニルを(c)疎水性吸油粉末に組み込み、イソノナン酸イソノニルと粉末の集合体が形成されるまでイソノナン酸イソノニルを添加し続ける。集合体が形成された時点で、イソノナン酸イソノニルを1滴ずつ添加し、次いで、混合物をスパチュラで磨りつぶす。堅く滑らかなペーストが得られたら、イソノナン酸イソノニルの添加を中止する。このペーストは、ひび割れること又は塊を形成することなしに、ガラスプレート上に広げることができなければならない。次いで、使用したイソノナン酸イソノニルの体積 V_s (mlで表す)を記録する。

【0099】

吸油量は、 V_s/m 比に相当する。

【0100】

(c)疎水性吸油粉末は、有機性のものであっても無機性のものであってもよい。

【0101】

(c)疎水性吸油粉末は、疎水性シリカ、ポリアミド(特にナイロン-6)粉末、アクリルポリマー、特にポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、ポリアリルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート、又はエチレングリコールジメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマーの粉末、及びそれらの混合物から選択できる。

【0102】

(c)疎水性吸油粉末は、疎水性シリカ、特に疎水性シリル化シリカ、及びアクリルポリマー、特にポリメチルメタクリレートの粉末から選択されることが好ましくありうる。

【0103】

10

20

30

40

50

疎水性シリカは、少なくとも1つの疎水性コーティングを有していてもよい。

【0104】

疎水性コーティングは、特に、脂肪酸、例えばステアリン酸；金属石鹸、例えばジミリスチン酸アルミニウム、水添タロウグルタミン酸のアルミニウム塩；アミノ酸；N-アシルアミノ酸又はそれらの塩；レシチン、チタン酸イソプロピルトリイソステアリル、無機ワックス、及びそれらの混合物から選択できる疎水性処理剤により形成できる。

【0105】

N-アシルアミノ酸は、8~22個の炭素原子を含有するアシル基、例えば、2-エチルヘキサノイル基、カプロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基又はココイル基を含んでいてもよい。これらの化合物の塩は、アルミニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ジルコニウム塩、亜鉛塩、ナトリウム塩又はカリウム塩であってもよい。アミノ酸は、例えば、リシン、グルタミン酸又はアラニンであってもよい。

10

【0106】

前述の化合物において言及された「アルキル」という用語は、特に、1~30個の炭素原子を含有する、好ましくは5~16個の炭素原子を含有するアルキル基を意味する。

【0107】

(c)疎水性吸油粉末の例には、下に記載のフィラーが含まれる。

【0108】

挙げられるシリカ粉末には、ポリジメチルシロキサン被覆非晶質シリカマイクロスフェア、特にSA Sunsphere(登録商標) H33の名称で販売されているもの(吸油量は243ml/100gに等しい)、無機ワックスで表面処理された沈降シリカ粉末、例えば、ポリエチレンワックスで処理されたもの、特にEvonik-Degussa社によりAcematt OR 412の名称で販売されているもの(吸油量は398ml/100gに等しい)、及びDow Corning社によりVM-2270の名称で販売されているシリル化シリカ(吸油量は1040ml/100gに等しい)が含まれる。

20

【0109】

挙げられるアクリルポリマー粉末には、多孔質ポリメチルメタクリレート(INCI名メチルメタクリレートクロスポリマー)、例えばSensient社によりCovabead LH85の名称で販売されているスフェア、Cardinal Health Technologies社によりMicrosponge 5640の名称で販売されている多孔質ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートスフェア(吸油量は155ml/100gに等しい)、エチレングリコールジメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマー粉末、特にDow Corning社製Polytrap(登録商標) 6603の名称で販売されているもの(吸油量は656ml/100gに等しい)、Akzo Novel社によりExpance1 551 DE40D42の名称で販売されているアクリロニトリル/メチルメタクリレート/塩化ビニリデンコポリマー(吸油量は1040ml/100gに等しい)が含まれる。

30

【0110】

挙げられるポリアミド粉末には、ナイロン-6粉末、特に宇部興産株式会社によりPomp610の名称で販売されている製品(吸油量は202ml/100gに等しい)が含まれる。

【0111】

(c)疎水性吸油剤は、組成物の総質量に対して0.01質量%~10質量%の範囲、好ましくは0.05質量%~5質量%の範囲、優先的には0.1質量%~1質量%の範囲の量で、本発明による組成物中に存在していてもよい。

40

【0112】

[有機変性クレイ]

本発明による組成物は、少なくとも1種の(d)有機変性クレイを含む。2種以上の(d)有機変性クレイを使用する場合は、それらは同じであってもよく又は異なってもよい。

【0113】

有機変性クレイは、第四級アミン及び第三級アミンから特に選択される有機化合物で処理されたクレイを意味する。元の層間陽イオンを有機陽イオン(典型的には第四級又は第三級アルキルアンモニウムイオン)と交換することにより、共有結合された有機部分を含

50

む親有機性表面が生成される。有機変性クレイは、親水性及び疎水性吸油粉末とは異なる。

【0114】

(d)有機変性クレイは、本発明による組成物の脂肪相、特にその中の(e)油を増粘できることが好ましい。換言すれば、(d)有機変性クレイは、本発明による組成物の脂肪相、特にその中の(e)油をゲル化可能であることが好ましい。

【0115】

(d)有機変性クレイは、粒子の形態であることが好ましくありうる。

【0116】

挙げられる有機変性クレイには、有機変性ベントナイト及びヘクトライト、例えばRheox社によりBentone 34の名称で販売されている製品、並びに有機変性ヘクトライト、例えばRheox社によりBentone 27(ステアラルコニウムヘクトライト)及びBentone 38(ジステアルジモニウムヘクトライト)の名称、及びBYK Additives & Instrumentals社によりMP250(ステアラルコニウムベントナイト)の名称で販売されている製品が含まれる。

【0117】

特に挙げられる変性クレイは、例えば変性ケイ酸マグネシウム(Rheox社製BentoneゲルV S38)、変性ヘクトライト、例えばC10~C22脂肪酸塩化アンモニウムで変性されたヘクトライト、例えばジステアルリジメチルアンモニウムクロリドで変性されたヘクトライト、例えばElementis社によりBentone 38VCGの名称で販売されている製品、又はRheox社によりBentone 38 CEの名称で販売されている製品、又はElementis社によりBentone Gel V55Vの名称で販売されている製品である。

【0118】

(d)有機変性クレイは、有機変性ベントナイト、有機変性ヘクトライト、及びそれらの混合物から選択されることが好ましい。(d)有機変性クレイとして、ジステアルジモニウムヘクトライトが挙げられる。

【0119】

(d)有機変性クレイは、第四級アミン及び第三級アミンから特に選択される化合物で処理されていることが好ましい。

【0120】

本発明による組成物中の(d)有機変性クレイの量は、組成物の総質量に対して、0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~1質量%、より一層好ましくは0.5~1.0質量%の範囲であってもよい。

【0121】

(c)疎水性吸油粉末/(d)有機変性クレイの質量比は、3未満、より好ましくは2以下、更により好ましくは1以下であることが好ましい。(c)疎水性吸油粉末/(d)有機変性クレイの質量比が3未満である場合には、本発明による組成物の安定性を増強できるか、又は本発明による組成物は、均一な乳化状態を長期間維持できる。

【0122】

[油]

本発明による組成物は、少なくとも1種の(e)油を含む。2種以上の(e)油を使用する場合は、それらは同じであってもよく又は異なってもよい。本発明による組成物はW/O型エマルジョン形態であるので、本発明による組成物中の(e)油は、W/O型エマルジョン中の連続外部相でありうる。

【0123】

本明細書において、「油」は、室温(25℃)、大気圧(760mmHg)下で液体又はペースト(非固体)の形態の脂肪化合物又は脂肪物質を意味する。油として、一般的に化粧品に使用されるものを、単独で又はそれらを組み合わせて使用できる。これらの油は揮発性であってもよく、又は非揮発性であってもよい。

【0124】

油は、非極性油、例えば炭化水素油若しくはシリコーン油等;極性油、例えば植物油若

しくは動物油及びエステル油若しくはエーテル油；又はそれらの混合物であってもよい。

【0125】

油は、植物起源又は動物起源の油、合成油、シリコン油、炭化水素油及び脂肪族アルコールからなる群から選択できる。

【0126】

植物油の例としては、例えば、アマニ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、コーン油、ミンク油、オリーブ油、アボカド油、サザンカ油、ヒマシ油、サフラワー油、ホホバ油、ヒマワリ油、アーモンド油、なたね油、ゴマ油、大豆油、ピーナッツ油、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0127】

動物油の例としては、例えば、スクアレン及びスクアランが挙げられる。

【0128】

合成油の例としては、アルカン油、例えばイソドデカン及びイソヘキサデカン、エステル油、エーテル油、並びに人工トリグリセリドが挙げられる。

【0129】

エステル油は、好ましくは、飽和又は不飽和で、直鎖状又は分岐鎖状の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族モノ酸又は多価酸と、飽和又は不飽和で、直鎖状又は分岐鎖状の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族モノアルコール又は多価アルコールとの液体エステルであり、エステルの総炭素原子数は10以上である。

【0130】

好ましくは、モノアルコールのエステルについて、本発明のエステルが由来するアルコール及び酸のうちの少なくとも1つは分岐鎖状である。

【0131】

モノ酸とモノアルコールとのモノエステルのなかでも、パルミチン酸エチル、パルミチン酸エチルヘキシル、パルミチン酸イソプロピル、炭酸ジカプリリル、ミリスチン酸アルキル、例えばミリスチン酸イソプロピル又はミリスチン酸エチル、ステアリン酸イソセチル、2-エチルヘキシルイソノナノエート、イソノナン酸イソノニル、ネオペンタン酸イソデシル及びネオペンタン酸イソステアリルが挙げられる。

【0132】

$C_4 \sim C_{22}$ ジカルボン酸又はトリカルボン酸と $C_1 \sim C_{22}$ アルコールとのエステル、及びモノカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸と非糖 $C_4 \sim C_{26}$ ジヒドロキシアルコール、トリヒドロキシアルコール、テトラヒドロキシアルコール又はペンタヒドロキシアルコールとのエステルもまた使用できる。

【0133】

セバシン酸ジエチル、イソプロピルラウロイルサルコシネート、セバシン酸ジイソプロピル、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、アジピン酸ジイソプロピル、ジ-n-プロピルアジペート、アジピン酸ジオクチル、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、アジピン酸ジイソステアリル、ビス(2-エチルヘキシル)マレエート、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリイソセチル、クエン酸トリイソステアリル、トリ乳酸グリセリル、トリオクタン酸グリセリル、クエン酸トリオクチルドデシル、クエン酸トリオレイル、ネオペンチルグリコールジヘプタノエート、ジエチレングリコールジイソノナノエートが特に挙げられる。

【0134】

エステル油としては、 $C_6 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸の糖エステル及びジエステルを使用できる。「糖」という用語は、数個のアルコール官能基を含み、アルデヒド官能基又はケトン官能基を含むか又は含まず、少なくとも4個の炭素原子を含み、酸素を有する炭化水素系化合物を意味することに留意されたい。これらの糖は、単糖、オリゴ糖又は多糖でよい。

【0135】

例として挙げられる適切な糖には、スクロース(又はサッカロース)、グルコース、ガラ

10

20

30

40

50

クトース、リボース、フコース、マルトース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース及びラクトース、並びにそれらの誘導体、特にアルキル誘導体、例えばメチル誘導体、例えばメチルグルコースが含まれる。

【0136】

脂肪酸の糖エステルは、前述の糖と、直鎖状又は分岐鎖状で、飽和又は不飽和の $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸とのエステル又はエステル混合物を含む群から特に選択できる。それらが不飽和である場合は、それらの化合物は1~3個の共役の又は非共役の炭素-炭素二重結合を有してよい。

【0137】

この変形によるエステルはまた、モノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステル及びポリエステル、並びにそれらの混合物から選択できる。

10

【0138】

これらのエステルは、例えば、オレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸、ココ酸(cocoate)、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、カプリン酸及びアラキドン酸のエステル、又はそれらの混合物、例えば、特にオレオパルミチン酸、オレオステアリン酸及びパルミトステアリン酸のエステルの混合エステル、並びにペンタエリスリチルテトラエチルヘキサノエートであってもよい。

【0139】

より具体的には、モノエステル及びジエステル、特に、スクロース、グルコース又はメチルグルコースと、モノオレイン酸又はジオレイン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレオパルミチン酸、リノール酸、リノレン酸及びオレオステアリン酸とのモノエステル及びジエステルが使用される。

20

【0140】

例として、Amerchol社によりGlucate(登録商標) DOの名称で販売されている製品、メチルグルコースジオレエートが挙げられる。

【0141】

好ましいエステル油の例としては、例えば、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジオクチル、2-エチルヘキシルヘキサノエート、ラウリン酸エチル、オクタン酸セチル、オクタン酸オクチルドデシル、ネオペンタン酸イソデシル、プロピオン酸ミリスチル、2-エチルヘキシル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルオクタノエート、2-エチルヘキシルカプリレート/カプレート、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸イソプロピル、炭酸ジカプリリル、イソプロピルラウロイルサルコシネート、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸エチルヘキシル、ラウリン酸イソヘキシル、ラウリン酸ヘキシル、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸イソデシル、グリセリルトリ(2-エチルヘキサノエート)、ペンタエリスリチルテトラ(2-エチルヘキサノエート)、2-エチルヘキシルスクシネート、セバシン酸ジエチル、及びそれらの混合物が挙げられる。

30

【0142】

人工トリグリセリドの例としては、例えば、カプリルカプリリルグリセリド、トリミリスチン酸グリセリル、トリパルミチン酸グリセリル、トリリノレン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリカプリン酸グリセリル、トリカプリル酸グリセリル、グリセリルトリ(カプレート/カプリレート)及びグリセリルトリ(カプレート/カプリレート/リノレート)が挙げられる。

40

【0143】

シリコーン油の例としては、例えば、直鎖状オルガノポリシロキサン、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、メチルヒドロジェンポリシロキサン等;環状オルガノポリシロキサン、例えば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等;及びそれらの混合物が挙げられる。

【0144】

50

好ましくは、シリコーン油は、液体ポリジアルキルシロキサン、特に少なくとも1個のアリール基を含む液体ポリジメチルシロキサン(PDMS)及び液体ポリオルガノシロキサンから選択される。

【0145】

これらのシリコーン油はまた、有機変性されていてもよい。本発明に従って使用できる有機変性シリコーンは、上に定義したシリコーン油であり、炭化水素系基を介して連結した1個又は複数の有機官能性基をその構造に含む。

【0146】

オルガノポリシロキサンは、Walter Noll's Chemistry and Technology of Silicones、1968年、Academic Press社においてより詳細に定義される。それらは揮発性又は非揮発性であってよい。

10

【0147】

それらが揮発性であるとき、シリコーンは、より具体的には60 から260 の間の沸点を有するもの、更により具体的には、以下の(i)及び(ii)より選択される。

(i)3~7個、好ましくは4~5個のケイ素原子を含む環状ポリジアルキルシロキサン。これらは、例えば、特にUnion Carbide社によりVolatile Silicone(登録商標) 7207の名称で又はRhodia社によりSilbione(登録商標) 70045 V2の名称で販売されているオクタメチルシクロテトラシロキサン、Union Carbide社によりVolatile Silicone(登録商標) 7158の名称で、Rhodia社によりSilbione(登録商標) 70045 V5の名称で販売されているデカメチルシクロペンタシロキサン、及びMomentive Performance Materials社によりSilsoft 1217の名称で販売されているドデカメチルシクロペンタシロキサン、並びにそれらの混合物である。式

20

【0148】

【化1】



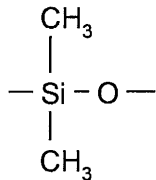
【0149】

(式中、D''は、

30

【0150】

【化2】



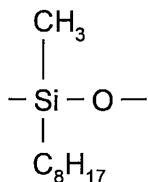
【0151】

であり、D'は

40

【0152】

【化3】



【0153】

である)のジメチルシロキサン/メチルアルキルシロキサン等の種類の環状コポリマー、例

50

例えばUnion Carbide社により販売されているSilicone Volatile(登録商標)FZ 3109も挙げられる。環状ポリジアルキルシロキサンと有機ケイ素化合物との混合物、例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラトリメチルシリルペンタエリスリトールとの混合物(50/50)及びオクタメチルシクロテトラシロキサンとオキシ-1,1'-ビス(2,2,2',2',3,3'-ヘキサトリメチルシリルオキシ)ネオペンタンとの混合物も挙げられる。

(ii)2~9個のケイ素原子を含有し、25 で $5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 以下の粘度を有する直鎖状揮発性ポリジアルキルシロキサン。例えば、特にToray Silicone社によりSH 200の名称で販売されているデカメチルテトラシロキサンである。この分類に属するシリコーンは、Cosmetics and Toiletries、91号、1976年1月、27~32頁、Todd & Byers、Volatile Silicone Fluids for Cosmeticsに公表された論文にも記載されている。シリコーンの粘度は25 でASTM規格445Appendix Cに従って測定する。

【0154】

また、非揮発性ポリジメチルシロキサンを使用してもよい。これらの非揮発性シリコーンは、より具体的には、ポリジアルキルシロキサンから選択され、なかでもトリメチルシリル末端基を含有するポリジメチルシロキサンが主に挙げられる。

【0155】

これらのポリジアルキルシロキサンのなかでも、以下の市販製品が挙げられるが、これに限定されない。すなわち、

- Rhodia社により販売されている47及び70 047シリーズのSilbione(登録商標)油又はMirasil(登録商標)油、例えば油70 047 V 500 000、
- Rhodia社により販売されているMirasil(登録商標)シリーズの油、
- Dow Corning社製200シリーズの油、例えば $60\ 000 \text{mm}^2/\text{s}$ の粘度を有するDC200、並びに
- General Electric社製Viscasil(登録商標)油及びGeneral Electric社製SFシリーズの特定の油(SF 96、SF 18)。

【0156】

ジメチコノール(CTFA)の名称で知られているジメチルシラノール末端基を含有するポリジメチルシロキサン、例えばRhodia社製48シリーズの油も挙げられる。

【0157】

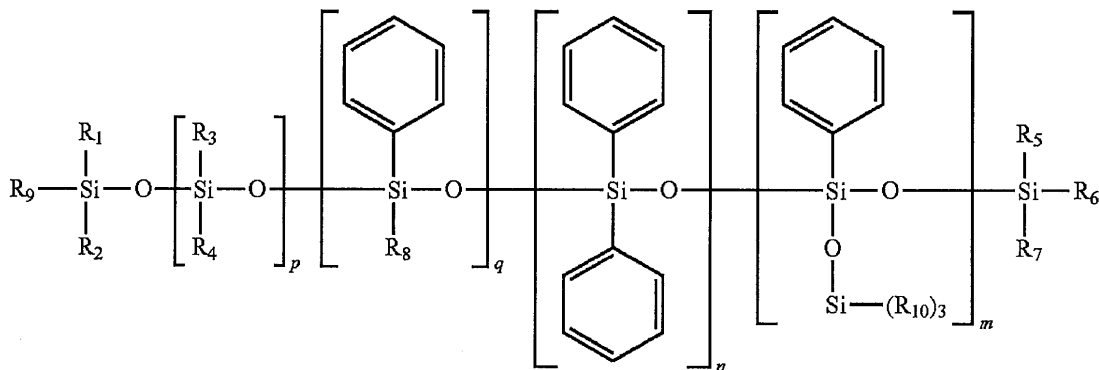
アリール基を含むシリコーンのなかでも、ポリジアリールシロキサン、特にポリジフェニルシロキサン及びポリアルキルアリールシロキサン、例えばフェニルシリコーン油が挙げられる。

【0158】

フェニルシリコーン油は、以下の式のフェニルシリコーンから選択できる。

【0159】

【化4】



【0160】

(式中、

R₁~R₁₀は互いに独立に、飽和又は不飽和で、直鎖状、環状又は分岐鎖状のC₁~C₃₀炭化水素系基、好ましくはC₁~C₁₂炭化水素系基、より好ましくはC₁~C₆炭化水素系基、特に

メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、

m、n、p及びqは互いに独立に、両端を含んで0~900、好ましくは両端を含んで0~500、より好ましくは両端を含んで0~100の整数であり、

但し、n+m+qの総和は0ではない。))

【0161】

例として挙げられるものには、以下の名称で販売されている製品が含まれる。すなわち

- Rhodia製70 641シリーズのSilbione(登録商標)油、
- Rhodia製Rhodorsil(登録商標) 70 633及び763シリーズの油、
- Dow Corning社製の油Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid、
- Bayer社製PKシリーズのシリコン、例えば製品PK20、
- General Electric社製SFシリーズの特定の油、例えばSF 1023、SF 1154、SF 1250及びSF 1265。

10

【0162】

フェニルシリコン油としては、フェニルトリメチコン(上式中、 $R_1 \sim R_{10}$ はメチルであり、p、q、及びn=0であり、m=1である)が好ましい。

【0163】

有機変性液体シリコンは、特に、ポリエチレンオキシ基及び/又はポリプロピレンオキシ基を含有していてもよい。したがって、信越化学工業株式会社より提供されるシリコンKF-6017、並びにUnion Carbide社製の油Silwet(登録商標) L722及びL77が挙げられる。

20

【0164】

炭化水素油は、以下から選択できる。すなわち、

- 直鎖状又は分岐鎖状、任意選択で環状の、 $C_6 \sim C_{16}$ 低級アルカン。例として挙げられるものには、ヘキサン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、及びイソパラフィン、例えば、イソヘキサデカン、イソドデカン及びイソデカン、が含まれる。並びに、
- 16個を超える炭素原子を含有する直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素、例えば流動パラフィン、流動ワセリン、ポリデセン及び水添ポリイソブテン、例えばParleam(登録商標)、及びスクアラン。

【0165】

炭化水素油の好ましい例としては、例えば、直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素、例えばイソヘキサデカン、イソドデカン、スクアラン、鉱油(例えば、流動パラフィン)、パラフィン、ワセリン又はペテロラタム、ナフタレン等;水添ポリイソブテン、イソエイコサン、及びデセン/ブテンコポリマー;並びにそれらの混合物が挙げられる。

30

【0166】

本明細書の脂肪族アルコールにおける「脂肪族」という用語は、比較的多数の炭素原子を含むことを意味する。したがって、4個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは12個以上の炭素原子を有するアルコールが、脂肪族アルコールの範囲内に包含される。脂肪族アルコールは、飽和又は不飽和であってよい。脂肪族アルコールは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

40

【0167】

脂肪族アルコールはR-OH構造を有しうるのであり、式中、Rは、4~40個の炭素原子、好ましくは6~30個の炭素原子、より好ましくは12~20個の炭素原子を含有する、飽和及び不飽和で、直鎖状及び分岐鎖状の基から選択される。少なくとも一実施形態において、Rは、 $C_{12} \sim C_{20}$ アルキル基及び $C_{12} \sim C_{20}$ アルケニル基から選択できる。Rは、少なくとも1つの水酸基で置換されてもよいが、又は置換されなくてもよい。

【0168】

脂肪族アルコールの例として、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、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ウンデシレニルアルコール、ミリスチルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール、オレイルアルコ

50

ール、リノレイルアルコール、パルミトレイルアルコール、アラキドニルアルコール、エルシルアルコール、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0169】

脂肪族アルコールは、飽和脂肪族アルコールであることが好ましい。

【0170】

したがって、脂肪族アルコールは、直鎖状又は分岐鎖状で、飽和又は不飽和の $C_6 \sim C_{30}$ アルコール、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_6 \sim C_{30}$ アルコール、より好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_{12} \sim C_{20}$ アルコールから選択できる。

【0171】

ここで「飽和脂肪族アルコール」という用語は、長い脂肪族飽和炭素鎖を有するアルコールを意味する。飽和脂肪族アルコールは、任意の直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪族アルコールから選択されることが好ましい。直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪族アルコールのなかでも、直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_{12} \sim C_{20}$ 脂肪族アルコールを好ましくは使用できる。任意の直鎖状又は分岐鎖状の、飽和 $C_{16} \sim C_{20}$ 脂肪族アルコールをより好ましくは使用できる。分岐鎖状 $C_{16} \sim C_{20}$ 脂肪族アルコールを更により好ましくは使用できる。

10

【0172】

飽和脂肪族アルコールの例として、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、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ウンデシレニルアルコール、ミリスチルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール、及びそれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール、又はそれらの混合物(例えば、セテアリルアルコール)を、ベヘニルアルコールとともに飽和脂肪族アルコールとして使用できる。

20

【0173】

少なくとも一実施形態によれば、本発明による組成物中で使用される脂肪族アルコールは、好ましくは、オクチルドデカノール、ヘキシルデカノール及びそれらの混合物から選択される。

【0174】

油は、炭化水素油、エステル油、シリコン油及びそれらの混合物から選択されることが好ましい。

30

【0175】

本発明による組成物中の油の量は、組成物の総質量に対して、5~70質量%、好ましくは10~50質量%、より好ましくは15~30質量%の範囲でよい。

【0176】

(e)油は、本発明による組成物の脂肪相中にある。

【0177】

本発明による組成物はW/O型エマルジョン形態であるので、本発明による組成物の脂肪相は、W/O型エマルジョンの外部相として連続相でありうる。

【0178】

脂肪相は、ケイ皮酸誘導体、例えばDSM Nutritional Products社により特にParsol MCXの商品名で販売されているメトキシケイ皮酸エチルヘキシル、メトキシケイ皮酸イソプロピル、Symrise社によりNeo Heliopan E 1000の商品名で販売されている販売されているメトキシケイ皮酸イソアミル、シノキセート、及びメチルケイ皮酸ジイソプロピルを含んでいてもよい。

40

【0179】

本発明による組成物中の脂肪相の量は、組成物の総質量に対して、10~80質量%、好ましくは15~60質量%、より好ましくは20~40質量%の範囲でよい。

【0180】

[水]

50

本発明による組成物は、(f)水を含む。

【0181】

(f)水は、本発明による組成物の水性相中にある。

【0182】

本発明による組成物はW/O型エマルジョン形態であるので、本発明による組成物の水性相は、W/O型エマルジョン中の内部相として分散されうる。

【0183】

(f)水の量は、組成物の総質量に対して30~70質量%、好ましくは40~65質量%、より好ましくは50~60質量%であってよい。

【0184】

[他の成分]

本発明による組成物はまた、少なくとも1種の任意選択又は追加の成分も含んでもよい。

【0185】

任意選択又は追加の成分の量は、限定されないが、本発明による組成物の総質量に対して、0.01~30質量%、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは1~10質量%であってよい。

【0186】

任意選択又は追加の成分は、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性又は両性ポリマー；陰イオン性、陽イオン性、非イオン性又は両性界面活性剤；UV遮蔽剤；ペプチド及びその誘導体；タンパク加水分解物；膨潤剤及び浸透剤；脱毛に有効な薬剤；ふけ防止剤；成分(d)以外の天然又は合成の油用増粘剤；懸濁剤；金属イオン封鎖剤；乳白剤；染料；日焼け止め剤；ビタミン又はプロビタミン；香料；保存剤、安定剤；並びにそれらの混合物からなる群から選択できる。

【0187】

本発明による組成物の水性相は、水に加えて、1種又は複数の化粧用に許容される有機溶媒を含んでもよい。この有機溶媒は、アルコールであってもよく、特に一価アルコール、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール；ジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、及びブチレングリコール；他のポリオール、例えばグリセロール、糖及び糖アルコール；並びにエーテル、例えばエチレングリコールモノメチル、モノエチル及びモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル、モノエチル及びモノブチルエーテル、並びにブチレングリコールモノメチル、モノエチル及びモノブチルエーテルである。

【0188】

このとき、有機溶媒は、組成物の総質量に対して、0.01~30質量%、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは1~15質量%の濃度で存在していてもよい。

【0189】

[化粧方法]

本発明による組成物は、化粧用組成物として好ましくは使用できる。特に、本発明による組成物は、ケラチン物質、例えば皮膚、頭皮、及び/又は口唇、好ましくは皮膚への塗布のために意図されていてもよい。したがって、本発明による組成物は、皮膚の化粧方法に使用できる。

【0190】

本発明による組成物が少なくとも1種のUV遮蔽剤を含む場合は、それはまた、紫外線光を吸収するため、及び/又はケラチン物質、特にヒトケラチン物質を紫外線照射より保護するために意図された組成物としても機能できる。紫外線照射からケラチン物質を保護すると、抗老化、抗しわ、及び保湿効果をもたらされることは当該技術分野において周知である。したがって、本発明の組成物は、抗老化、抗しわ及び/又は保湿効果のために意図された組成物を更に構成しうる。

【0191】

10

20

30

40

50

本発明によるケラチン物質、例えば皮膚のための化粧方法又は化粧品用途は、少なくとも、ケラチン物質へ本発明による組成物を塗布する工程を含む。

【0192】

本発明による化粧方法又は化粧品用途は、本発明による組成物中の(b)親水性吸油粉末及び/又は(c)疎水性吸油粉末による抗皮脂効果又は抗てかり効果を提供できる。

【0193】

本発明による組成物が少なくとも1種のUV遮蔽剤を含む場合は、本発明による化粧方法又は化粧品用途はまた、ケラチン物質へ本発明による組成物を塗布する工程を含む、ケラチン物質を紫外線照射より保護する方法、及び本発明による組成物を塗布し、ケラチン物質を紫外線光へさらす工程を含む、紫外線光を吸収する方法に関することもできる。これらの方法は、非治療方法として定義できる。

10

【実施例】

【0194】

本発明を、実施例によってより詳細に説明する。しかしながら、これらの実施例が、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。以下の実施例は、本発明の分野における非限定的な例示として提示される。

【0195】

(実施例1~2及び比較例1~5)

表1に示す実施例1~2及び比較例1~5による以下の組成物を、室温で表1に示す成分を混合することにより調製した。表1に示す成分量の数値はすべて、活性原料としての「質量%」に基づく。

20

【0196】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PEG15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチロ ンク로스ポリマー(信越化学工業株式会社製 KSG-380Z)	1	1	1	1	1	1	-
PEG10 ジメチコン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
ジメチコン(2cst)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
イソドデカン	7	7	7	7	7	7	7
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	7	7	7	7	7	7	7
ジステアールジモニウムヘクトライト(ELEMENTIS 社製 Bentone 38)	0.75	0.5	1	-	0.5	0.5	0.5
シリル化シリカ(Dow Corning 社製 VM-2270)	0.25	0.5	-	1	0.5	0.5	0.5
水	100 まで の残量	100 まで の残量	100 まで の残量	100 まで の残量	100 まで の残量	100 まで の残量	100 まで の残量
硫酸マグネシウム	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ブチレングリコール	2	2	2	2	2	2	2
フェノキシエタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カプリリルグリコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルコール	5	5	5	5	5	5	5
250ml/100g の吸油能を有するセルロース粉末 (Cellulobeads USF、大東化成工業株式会社)	5	5	5	5	-	-	5
50ml/100g の吸油能を有するセルロース粉末 (Cellulobeads D5、大東化成工業株式会社)	-	-	-	-	5	-	-
乳化	OK	OK	NG	NG	OK	OK	OK
親水性吸油粉末の分散能	OK	OK	NA	NA	OK	OK	AG
インビトロ抗皮脂でかり試験	29	25	NA	NA	50	52	NA

NA:測定せず
AG:凝塊形成

10

20

30

40

50

実施例1~2及び比較例1~5による組成物を以下のとおり評価した。

【0198】

(乳化)

実施例1~2及び比較例1~5による組成物を、その調製直後に、室温(25)で目視観測にかけた。

【0199】

組成物が均一な乳化状態を維持した場合に、組成物を「OK」と評価した。他方、組成物が均一な乳化状態を維持できず、分離相を形成した場合に、組成物を「NG」と評価した。

【0200】

結果を表1に示す。

10

【0201】

(親水性吸油粉末の分散性)

親水性吸油粉末の分散性を、エマルジョン調製から1日後に目視観測により確認した。親水性粉末の分散性に問題がある場合には、それは配合物中に凝塊を形成する。

【0202】

結果を表1に示す。

【0203】

(インピトロ抗皮脂てかり試験)

3.0gの実施例1~2及び比較例1~5による組成物のそれぞれと、0.5gのオレイン酸を室温(25)でよく混合した。このようにして得られた混合物を、透明プラスチックフィルムに塗布し、37 で10分間放置した。フィルム表面上の光沢強度を、光沢計(CM-2600d、Konica Minolta社)で、入射角60度での反射強度により測定した(60°光沢)。60°光沢が低いほど、フィルム表面上のてかりは小さい。

20

【0204】

結果を表1に示す。

【0205】

表1における実施例1~2及び比較例1~5の比較から、(a)乳化性シリコーンエラストマー、(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末、(c)疎水性吸油粉末、及び(d)有機変性クレイの組合せが、抗皮脂又は抗てかり効果を有するW/O型エマルジョンを調製するのに必要なことは明らかである。

30

【0206】

加えて、実施例1及び2による組成物は、親水性吸油粉末の凝塊を回避でき、したがって、粉末を組成物中によく分散できる。

【0207】

比較例1~5による組成物は、(a)乳化性シリコーンエラストマー、(b)100ml/100g以上の吸油能を有する親水性吸油粉末、(c)疎水性吸油粉末、及び(d)有機変性クレイから選択される1つを含まない。したがって、これらの組成物は、W/O型エマルジョン形態を維持できない(比較例1及び2)か、抗皮脂又は抗てかり効果を示すことができない(比較例3及び4)か、又は親水性吸油粉末の十分な分散性を示すことができない(比較例5)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K	8/37	
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00	

(72)発明者 清水 桃子

神奈川県川崎市高津区坂戸3 - 2 - 1 ケーエスピーアールアンドディー日本ロレアル株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AB031 AB051 AB052 AB321 AB362 AB431 AB441 AB442 AC012 AC102

AC122 AC172 AC342 AC911 AD071 AD091 AD152 AD161 AD162 AD261

AD262 CC02 DD32 EE03 EE06 EE07

【外国語明細書】
2017109958000001.pdf