

【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3月18日(2010.3.18)

【公開番号】特開2008-255044(P2008-255044A)

【公開日】平成20年10月23日(2008.10.23)

【年通号数】公開・登録公報2008-042

【出願番号】特願2007-98184(P2007-98184)

【国際特許分類】

A 6 1 K 8/73 (2006.01)

A 6 1 K 8/20 (2006.01)

A 6 1 K 8/86 (2006.01)

A 6 1 K 8/39 (2006.01)

A 6 1 Q 19/00 (2006.01)

A 6 1 K 8/06 (2006.01)

【F I】

A 6 1 K 8/73

A 6 1 K 8/20

A 6 1 K 8/86

A 6 1 K 8/39

A 6 1 Q 19/00

A 6 1 K 8/06

【手続補正書】

【提出日】平成22年1月29日(2010.1.29)

【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と、2) アルギン酸及び/又はその塩と、3) 多価金属塩と4) ポリグリセリン脂肪酸エステルとを含有することを特徴とする、水中油乳化剤形の乳化組成物。

【請求項2】

前記アルギン酸の多価アルコールエステルは、アルギン酸の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に記載の乳化組成物。

【請求項3】

前記アルギン酸の多価アルコールエステルの含有量は、0.01~5質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳化組成物。

【請求項4】

前記ポリグリセリンの脂肪酸エステルは、重合度5~15のポリグリセリンのモノ脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項1~3何れか1項に記載の乳化組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

ポリオキシエチレン付加型の界面活性剤を使用しない乳化技術としては、例えば、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び／又はその塩を利用する方法（例えば、特許文献1を参照）、アルギン酸プロピレングリコールなどのアルギン酸の多価アルコールエステルを利用する方法（例えば、特許文献2、特許文献3を参照）、ポリグリセリンの脂肪酸エステルを利用する方法（特許文献4を参照）などが存する。しかしながら、アルキル変性カルボキシビニルポリマーを利用する方法に於いては、電解質による粘土の低下と、乳化状態の悪化が課題となり、アルギン酸の多価アルコールエステルを利用する方法では、時として高温などの過酷な条件下において乳化粒子が荒れるという安定性上の課題が存し、ポリグリセリンの脂肪酸エステルを利用する方法では、許容できる油相成分に制限が存し、ポリオキシエチレン付加型界面活性剤を用いた場合に比して、安定性上の課題が存していると言える。この様な課題の解決手段の一つとして、アルギン酸の多価アルコールエステルとリン脂質を組み合わせる方法も考案され（例えば、特許文献5を参照）、安定性は向上したもの、過酷条件下での安定性は十分に確保できているとは言い難かった。ここで、過酷条件下での安定性であるが、この様な安定性は通常は実使用上全く問題とならないが、輸出や輸入においては必要な要素であり、グローバル化が著しい今日に於いては新たに求められるようになってきている品質である。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

この様な状況に鑑みて、本発明者らは、アルギン酸の多価アルコールエステルを用いた乳化に於いて、過酷条件下での安定性を向上せしめる技術を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、ポリグリセリンの脂肪酸エステルを併用することにより、この様な安定化が得られることを見いだし、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と、2) アルギン酸及び／又はその塩と、3) 多価金属塩と4) ポリグリセリン脂肪酸エステルとを含有することを特徴とする、水中油乳化剤形の乳化組成物。

(2) 前記アルギン酸の多価アルコールエステルは、アルギン酸の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)に記載の乳化組成物。

(3) 前記アルギン酸の多価アルコールエステルの含有量は、0.01～5質量%であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の乳化組成物。

(4) 前記ポリグリセリンの脂肪酸エステルは、重合度5～15のポリグリセリンのモノ脂肪酸エステルであることを特徴とする、(1)～(3)の何れかに記載の乳化組成物。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

(1) 本発明の乳化組成物の必須成分であるアルギン酸の多価アルコールエステル  
本発明の乳化組成物は、アルギン酸の多価アルコールのエステルを必須成分として含有する。ここで、アルギン酸の多価アルコールのエステルを構成する多価アルコールとしては、皮膚外用剤などで使用されているものであれば特段の限定なく使用することが出来、炭素数2～4のものが好ましく、エーテル結合を持たないものが好ましい。具体的には、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、エチレングリコール等が好ましく例示でき、中でも親水性と親油性のバランスから、プロピレングリコールが特に好

ましく例示できる。これらのアルギン酸の多価アルコールのエステルは何れも既知化合物であり、その製造方法は既に知られている。かかるアルギン酸の多価アルコールのエステルの製造法としては、アルギン酸ナトリウム等のアルギン酸の塩と、対応する多価アルコールのモノハロゲン化物を、アルカリ存在下反応させることができる。例えば、アルギン酸プロピレングリコールエステルであれば、アルギン酸ナトリウムと1-クロル-2-プロパノールを含水アルコール中で炭酸カリウムなどを存在させて反応させればよいし、アルギン酸グリセリルエステルであれば、前記の反応の1-クロル-2-プロパノールを1-クロル-2,3-プロパンジオールに代えて同様に処理すれば製造することが出来る。本発明の皮膚外用剤ではアルギン酸の多価アルコールエステルとしては、アルギン酸プロピレングリコールエステルが特に好ましい。これは乳化安定性に優れるためである。

#### 【手続補正5】

【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】

この様なエステル類は既に市販されているものも存在し、その様な市販品を購入して利用することも出来る。好適な市販品としては、例えば、アルギン酸プロピレングリコールエステルであれば、株式会社キミカから販売されている、「キミロイドLLV」、「キミロイドLV」、「キミロイドMV」、「キミロイドHV」、「キミロイドBF」、「キミロイドNLS-K」等が好適に挙げられる。これらは、粘度とエステル化度が異なる。これらの内、アルギン酸プロピレングリコールエステルの特性値で好ましいものは次の通りである。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明の皮膚外用剤においては、かかる成分以外に、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変性ポリシロキサン等のシリコーン油等の油剤類、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、ラウリルアミノ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B<sub>6</sub>塩酸塩、ビタミンB<sub>6</sub>トリパルミテート、ビタミンB<sub>6</sub>ジオクタノエート、ビタミンB<sub>2</sub>又はその誘導体、ビタミンB<sub>12</sub>、ビタミンB<sub>15</sub>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。本発明の皮膚外用剤は、前記の成分を常法に従って処理することにより、製造できる。

【手続補正7】

【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】

以下に示す表1の処方に従って、本発明の乳化組成物1(化粧料)を作製した。即ち、イ、ロ、ハ、ニをそれぞれ80に温調し、攪拌下イにロを加え、均一に分散、溶解させ、更に、攪拌下ハを加えて、塩基交換を行い、これに強攪拌下徐々にニを加えて乳化し、攪拌冷却し乳化組成物1を乳液として得た。同時にポリグリセリン脂肪酸エステルであるデカグリセロールモノステアリン酸エステルを水に置換した比較例1、アルギン酸プロピレングリコールエステルをアルギン酸ナトリウムに置換した比較例2、アルギン酸プロピレングリコールエステルをアルギン酸ナトリウムに置換した比較例3、アルギン酸ナトリウムを水に置換した比較例4、アルギン酸ナトリウムをアルギン酸プロピレングリコールエステルに置換した比較例5、アルギン酸ナトリウムとアルギン酸プロピレングリコールエステルを水に置換した比較例6、ポリグリセリン脂肪酸エステルをPOE系非イオン界面活性剤であるPOE25ステアリン酸エステルに置換した比較例7、を作製した。これらについて、-30、-20、-60での2週間の保存試験で安定性を、乳化状態として、目視で評価した。その判定基準は、：良品、：良品として扱うには問題がある、×：不良品を用いた。結果を表2に示す。これより、本発明の乳化組成物が、乳化性もその安定性も極めて良好であり、商品価値が高いことがわかる。又、乳化組成物1は専門パネラーによる評価に於いて、化粧料としての要件を備えているとの評価も得た。

## 【手続補正8】

## 【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】

## 【表1】

表1

成分

質量%

イ

アルギン酸ナトリウム	0.1
アルギン酸プロピレングリコールエステル (キミロイドNLS-K)	1.5
デカグリセロールモノステアリン酸エステル (SYグリスターMSW750)	1
1,2-ヘキサンジオール	5
ロ	
水	70
ハ	
塩化カルシウム	0.001
水	12.399
ニ	
スクワラン	5
グリセリルトリイソオクタネート	5
計	100

## 【手続補正9】

## 【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】

実施例1と同様に、以下に示す表3の処方に従って、本発明の乳化組成物2(化粧料)

を作製し、評価した。結果を表4に示す。同様の効果を有していることが分かる。

【手続補正10】

【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3】

表3

成分

質量%

成分	質量%
イ	
アルギン酸ナトリウム	0.1
アルギン酸プロピレングリコールエステル (キミロイドNLS-K)	1.5
ヘキサグリセロールモノステアリン酸エステル (SYグリスターMS500)	1
1,2-ヘキサンジオール	5
ロ	
水	70
ハ	
塩化カルシウム	0.001
水	12.399
ニ	
スクワラン	5
グリセリルトリイソオクタネート	5
計	100

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

実施例1と同様に、以下に示す表5の処方に従って、本発明の乳化組成物3(化粧料)を作製し、評価した。結果を表6に示す。同様の効果を有していることが分かる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

## 【表5】

表5

## 成分

## 質量%

イ

アルギン酸ナトリウム 0.1

アルギン酸プロピレングリコールエステル 1.5

(キミロイドNLS-K)

デカグリセロールモノラウリン酸エステル 1

(SYグリスターML750)

1,2-ヘキサンジオール 5

ロ

水 70

ハ

塩化カルシウム 0.001

水 12.399

ニ

スクワラン 5

グリセリルトリイソオクタネート 5

計 100

## 【手続補正13】

【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】

実施例1と同様に、以下に示す表7の処方に従って、本発明の乳化組成物4(化粧料)を作製し、評価した。結果を表8に示す。同様の効果を有していることが分かる。

## 【手続補正14】

【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】

## 【表7】

成分	質量%
イ	
アルギン酸ナトリウム	0.1
アルギン酸プロピレングリコールエステル (キミロイドNLS-K)	1.5
デカグリセロールトリステアリン酸エステル (SYグリスターTS750)	1
1,2-ヘキサンジオール	5
ロ	
水	70
ハ	
塩化カルシウム	0.001
水	12.399
ニ	
スクワラン	5
<u>グリセリルトリイソオクタネート</u>	5
計	100

## 【手続補正15】

【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】

実施例1と同様に、以下に示す表9の処方に従って、本発明の乳化組成物5(化粧料)を作製し、評価した。結果を表10に示す。同様の効果を有していることが分かる。

## 【手続補正16】

【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9】

表9

成分

	質量%
イ	
アルギン酸ナトリウム	0.1
アルギン酸プロピレングリコールエステル (キミロイドLLN)	1.5
デカグリセロールモノステアリン酸エステル (SYグリスターMSW750)	1
1,2-ヘキサンジオール	5
ロ	
水	70
ハ	
塩化カルシウム	0.001
水	12.399
ニ	
スクワラン	5
グリセリルトリイソオクタネート	5
計	100