

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年10月10日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/078650 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/00, 7/42, 7/48, 9/107, 47/34, 47/16, 47/28, 47/24, 47/10, A61P 17/16

一仁 (UCHIDA, Kazuhito) [JP/JP]; 〒510-0825 三重県四日市市 赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内 Mie (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03203

(22) 国際公開日: 2002年3月29日 (29.03.2002)

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(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2001-097440 2001年3月29日 (29.03.2001) JP  
特願2001-097441 2001年3月29日 (29.03.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清製油株式会社 (THE NISSHIN OIL MILLS, LTD.) [JP/JP]; 〒104-0033 東京都中央区新川1丁目23番1号 Tokyo (JP). 太陽化学株式会社 (TAIYO KAGAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒510-0825 三重県四日市市 赤堀新町9番5号 Mie (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大山 慶一 (OOYAMA, Keiichi) [JP/JP]; 〒235-0023 神奈川県横浜市磯子区森6丁目27番9号 日清製油株式会社磯子寮 Kanagawa (JP). 藤野 仁 (FUJINO, Jin) [JP/JP]; 〒235-0023 神奈川県横浜市磯子区森6丁目27番9号 日清製油株式会社磯子寮 Kanagawa (JP). 内田

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COSMETIC EMULSION PREPARATION AND AGENT FOR EXTERNAL USE

(54) 発明の名称: 乳化化粧料及び外用剤

(57) Abstract: An emulsion which has an average particle diameter of 100 nm or smaller and comprises: (D) a polyglycerol/fatty acid ester which has an HLB of 13 or higher and in which the polyglycerol is one in which the average degree of polymerization is 8 to 12, the total content of the pentamer and hexamer is 50 wt.% or higher, and the total content of the tetramer and lower polymers is less than 20 wt.%, and the fatty acid residue is a C<sub>14-22</sub> hydrocarbon group; (E) a polyglycerol/fatty acid ester which has an HLB of 5 to 11 and in which the polyglycerol is one in which the average degree of polymerization is 2 to 12, the total content of the tetramer and lower polymers is 20 wt.% or higher, the content of each component having a degree of polymerization of (2/3)n, wherein n (n is 2 or larger) is the average degree of polymerization (when (2/3)n is not a natural number, it means the minimum natural number larger than (2/3)n), is 5 wt.% or higher, and the fatty acid residue is a C<sub>14-22</sub> hydrocarbon group; (F) a lecithin; and (G) an oily ingredient.

[続葉有]



WO 02/078650 A1



---

(57) 要約:

(D) HLB値が13以上、ポリグリセリンが、平均重合度が8～12であり、かつ5量体と6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、(E) HLB値が5～11、ポリグリセリンが、平均重合度が2～12であり、且つ4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、且つ平均重合度を $n$ としたとき ( $n$ は2以上)、 $(2/3)^n$ 個 ( $(2/3)^n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)^n$ を超える最小の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、(F) レシチン、及び(G) 油性成分を含み、平均粒子径が100nm以下のエマルジョンである。

## 明細書

## 乳化化粧料及び外用剤

## 技術分野

本発明は、化粧品、医薬部外品、医薬品、家庭用品分野等において、ポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化基剤とした乳化化粧料及び外用剤に関し、詳しくは、広い温度領域で乳化が安定で、且つ、40℃より高い温度で大きな固さの低下がなく、0℃においても経時で固さが増加することなく、さらに外観的にもキメが良く皮膚上で塗布時に白残りせずスムーズにバニッシュする乳化化粧料及び外用剤に関する。また、ポリグリセリン脂肪酸エステルに加えレシチンを乳化基剤とした透明な乳化化粧料及び外用剤に関し、詳しくは、平均粒子径が100nm以下で、外観が透明様であり、経時で透明性が低下して白濁したり、成分が分離することなく安定で、且つ、ポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンを併用した水性組成物に多く見受けられるpHの低下がほとんどない、透明な乳化化粧料及び外用剤に関する。

## 背景技術

一般に、化粧料や外用剤で軟膏、クリーム、乳液、美容液、化粧水、ローション、オーデコロンなど、油性成分を微細に分散した乳化化粧料や可溶化化粧料には、乳化剤または可溶化剤としてポリオキシエチレン系の界面活性剤が使用されている。ポリオキシエチレン系界面活性剤が汎用されている理由として、乳化剤または可溶化剤として使用しやすく、構造上の特徴としてとりわけ分子中の親水基の鎖長を自由にコントロールできることから、様々なHLB値を持つ製品が市販されている点が挙げられる。また、界面活性剤の単品または組み合わせによりHLBを調整できるので、微細なエマルションを生成させやすく、転相乳化法に導入しやすい点が挙げられる。この方法は通常、油相に界面活性剤を溶解又は分散させ、水相を添加してW/O型からO/W型に転相させることによりエマルションを生成させるものである。水相に油相を添加していく分散乳化法と比較して、

粒径の小さい良好なエマルションが得られるため、特に化粧品や外用剤を製造するための常法として用いられている。また、親水性及び親油性のバランスには、転相する際に生成するラメラ液晶が関連していると報告されている（油化学第30巻1号—1981年）。

例えば、化粧品や外用剤に含まれる油性成分がごく少量であれば、HLB値の高い界面活性剤によりミセル溶解し可溶化することもある。このような化粧品及び外用剤のメリットとして、油性成分が入っていても油性感のないさっぱりとした感触が得られる、系の粘度を上げなくても油性成分を安定的に配合できる、外観は美観を呈する、などが挙げられる。これらのメリットにより高い商品価値が得られる。

しかしながら、ポリオキシエチレン系の界面活性剤は、安全性の点で懸念がある。その代替として安全性の高い界面活性剤であるポリグリセリン脂肪酸エステルが使用されることがある。一般に多く流通しているポリグリセリン脂肪酸エステルの構成成分であるポリグリセリンは、水酸基価から求めた平均重合度が2～10であり、エステル化する脂肪酸の組成や量によりある程度HLBが調整できる。このようなポリグリセリンは、一般に脱水縮合反応によって得られ、コスト的に安価で、食品用途として汎用されている。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルは、化粧品用途の親水性界面活性剤としてその利用を考えると制限がある。前述の脱水縮合反応で得られたポリグリセリンの平均重合度は2～10であるが、それより高い平均重合度のものが流通していない理由としては、重合度が高いと反応中に不溶なゴム状となってしまう、ポリグリセリン本来の親水性の性質が失われることが挙げられる。これは一定以上の重合度まで上げると環状や立体的な結合が増大するためである。脱水縮合反応で得られるポリグリセリンの特徴として、成分の重合度分布は広い。ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーで重合度分布を見ると低重合成分が多いことがわかる。このポリグリセリンの脂肪酸エステルはポリグリセリンの平均重合度から予想される親水性よりも低い親水性を有する。

例えば、一般に流通している平均重合度10のポリグリセリンのモノ脂肪酸エステルであっても、ステアリン酸の場合、HLB値を乳化実験により求めると1

1～12程度とそれ程高くない。脂肪酸の鎖長が短くなれば当然HLB値は高くなるが（例えばラウリン酸の場合はHLB値は15程度）、界面活性剤の乳化能は中級脂肪酸より高級脂肪酸の方が乳化能が高いことは一般に知られており、乳化剤としてはあまり適当でない。特に化粧品や外用剤に用いられる場合、様々な極性や分子量を持つ被乳化油が存在し、例えば炭化水素油やエステル油では油剤の極性や分子量が一様でない。また、極性の高い油剤、例えばエステル油やアルコール類等において要求されるHLB値は一様でない。微細なエマルジョンを生成するには高HLB値と低HLB値の界面活性剤を混合し、適切なHLB値に調節する必要がある。

従来より流通している脱水縮合反応から得られる、平均重合度分布が広く、かつ平均重合度の高いポリグリセリンの脂肪酸エステルは、HLB値が然程高くないため、親水性と親油性のバランスを確保するには適当な乳化剤ではなく、従って、このようなエステルを用いた場合良好なエマルジョンを得ることは難しい。

また、乳化化粧品や外用剤の固さを調節する際には、直鎖の飽和高級アルコールやアルキルグリセリルエーテルが常用されている。転相乳化法が固さ調節には有効であり、高級アルコールなどの乳化助剤を界面活性剤とともに用いて油水界面に液晶を生成させる。この方法はクリーム、乳液などの特有の固さを出させるには好適である。簡易にエマルジョンを生成する方法として、D相乳化法や液晶乳化法などの乳化方法が開発されている。これらの乳化方法はHLB調整の必要がほとんどなく便利であるが、高級アルコールが油水界面に有効に配向しにくいために固さ調節が難しく、所望の固さが出ないことが多い。高級アルコールの配合量を多くすれば固さは増すが、外観上のキメが悪くなり、そのため皮膚上で塗布時に白残りし、所謂バニッシュしないという欠点が出てくるため、商品価値が低い製品となってしまいう問題がある。ここでいうバニッシュするとは、皮膚に白残りせずすぐに浸透するという意味である。

親水性の高いポリグリセリン脂肪酸エステルを得る方法はいくつかあるが、例えば、グリシドール、エピクロロヒドリン、モノクロロヒドリン、ジクロロヒドリンなどを出発物質として開環重合反応や求核置換反応で得たポリグリセリンの脂肪酸エステルは、脱水縮合反応で得た同等の平均重合度のポリグリセリンの脂

脂肪酸エステルより相対的に親水性が高い。前者の親水性の高さは、反応特性により環化しにくいことが要因となっている。低重合成分が少なく、重合度分布が狭いポリグリセリンは反応プロセスを制御した合成方法（特開平7-100355号公報等）により得られる。また、純度の高いポリグリセリンの脂肪酸エステルの例が特開昭62-266135号公報に開示されている。また、カラム分画によりポリグリセリンから低重合度部分を除去する技術が開発されすでに工業化されており、その脂肪酸エステルが開発されている（特開平8-143513号公報）。

一方、安全性の高い天然の界面活性剤としてレシチンを利用した化粧品が近年、多く利用されている。レシチンは、界面活性剤として作用するだけでなく、水と相互作用しラメラ液晶を生成するため、水分が保持されやすく、保湿化粧品の成分として有用である。

ポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンを併用して化粧品や外用剤に用いると、乳化性能がそれぞれ単一で使用した場合よりも高められる。また、レシチンの水への分散剤としてポリグリセリン脂肪酸エステルが利用されることもある。

ポリグリセリンの重合度分布が及ぼすポリグリセリン脂肪酸エステルの乳化性能への影響については、相挙動的な面から報告がなされている（第37回油化学討論会講演要旨集、P109、1998年）。その報告に依れば、油水界面における界面活性剤の密度が、ポリグリセリンの重合度分布と関係し、重合度分布が広い方が界面密度が高く、乳化性能が高いことが示唆されている。重合度分布の狭い又は単一のポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化基剤とした場合、親水性の高いポリグリセリン脂肪酸エステルが得られるというメリットがある。しかしながら、油性成分を微細に乳化分散した安定な化粧品を得るには、界面密度と乳化性能の関係の点から、不十分である。また、前述の技術において、化粧品や外用剤の固さを調節するため高級アルコールやアルキルグリセリルエーテルが配合された組成物は、外観上キメが悪くノリ状で光沢がなく、皮膚塗布時に白残りし易くバニッシュしにくい乳化物になるという問題がある。

この問題を回避するために乳化剤の配合量を多くすると、固さが低下したり乳化剤の使用感が強く出てくるので好ましくない。また、特開昭58-18553

7号公報で開示されている分岐脂肪酸のポリグリセリンエステルは、飽和直鎖の高級脂肪酸のポリグリセリン脂肪酸エステルに比較して融点が低く、温度変化による粘度変化は少ないが、得られる製品は柔らかい。固さを出すために高級アルコールの配合量を増量すれば、前述のような問題が起きる。

一方、昨今、化粧品や外用剤が商品として流通する上で、新しい問題が浮上している。高温安定性の点において、化粧品や外用剤の製品の流通における従来の保証温度は40℃であった。一般に化粧品や外用剤に用いられる保存試験の温度条件は40℃であり、加速試験の際にもこの温度が利用されている。近年、環境問題でオゾン層の破壊による温暖化や都市型の温暖化により、従来より平均気温は上昇しており、特に都市部及びその近郊での夏季の日中の気温の上昇は著しく、35℃以上になることが多くなりつつある。このため、空調の効かない屋内や携行中のかばん等の中が40℃を越えることがしばしばである。このため、化粧品や外用剤の製品の固さが極端に低下し、容器からの取出し時に勢いよく流出してしまったり、容器からの漏れの原因になったり、さらには経時で油層が分離してしまう頻度が高くなってしまう。

このため、化粧品や外用剤の温度安定性は、40℃より高い温度での固さ安定性、保存安定性が求められるようになってきた。この問題は、従来のポリオキシエチレン系の界面活性剤や特開昭58-185537号公報などで開示されている技術では解決できず、高級アルコールやワックス成分を増量したり、増粘剤を増量することにより対応するしかなく、このような化粧品や外用剤は、極めて使用感、外観が悪いものであった。また、このような配合では、低温での経時での固さ安定性が悪くなり、経時で高級アルコールやワックス成分が凝集しやすくなり、固さが著しく上昇し、ついには離水することがある。この傾向は、化粧品や外用剤の周囲温度を0℃まで下げると顕著にあらわれる。

したがって、本発明の第一の目的は、ポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化基剤とした乳化組成物であって、転相乳化法に利用しやすいようHLBが高いポリグリセリン脂肪酸エステルを使用した場合であっても、40℃より高い温度で固さの著しい低下がなく、かつ保存した場合に経時で安定であり、また、0℃にしても経時で固さが増加することなく安定で離水がなく、さらには外観的にもキメ

が良好で使用時に皮膚に白残りせず滑らかにバニッシュする乳化化粧料及び外用剤を提供することにある。

また、前述したように、ポリグリセリン脂肪酸エステルやレシチンはそれぞれ単品で使用するより、併用して使用した方が乳化性能が向上することが経験的に知られており、この両者を乳化剤として配合した化粧料や外用剤についても検討され、流通している。しかし、これらの製品には、pHが経時で低下するという大きな問題がある。これは、一般に流通しているレシチンが天然由来であることから、残存するレシチンの微量成分が加水分解反応を促進し、レシチンに含まれる脂肪酸が遊離してしまうために起きると考えられている。この微量成分は、レシチンだけでなく、ポリグリセリン脂肪酸エステルの加水分解をも促進し脂肪酸を遊離させてしまう。pHの低下は、使用時の皮膚への刺激に問題となるばかりか、脂肪酸が遊離して不溶の沈殿を生じるため、透明外観の商品としては著しく価値が低くなってしまう。さらにはpHが低下することにより、レシチンの等電点に達してしまい、レシチンが不溶化し、ついにはエマルションが破壊し白濁、分離する。

これらを防止するには、キレート効果のある成分の配合などが検討されているが（特開平2-169512号公報）、レシチンが塩との共存により塩析しやすく、配合量が制限されることや、キレート効果の強い成分は粘膜刺激性が強いことなどにより配合には制限が多い。

したがって、本発明の第二の目的は、ポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンを乳化基剤とした透明で微細な乳化化粧料であって、経時で透明性が低下したり分離することのない良好な乳化安定性と、特に良好なpH安定性を有する透明乳化化粧料及び外用剤を提供することにある。

なお、ここで言う透明な化粧料とは、分光光度計にて測定波長が750nm、測定光路10mmのとき、精製水をコントロールとして、透過率が50%T以上、好ましくは70%T以上であることを指す。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、HLB、特定重

合度の含有量、脂肪酸残基等を特定した親水性及び親油性のポリグリセリン脂肪酸エステル、並びに特定の乳化助剤を必須成分として含有する乳化化粧品及び外用剤であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第一の態様は、(A) 親水性界面活性剤として、HLB値が1.3以上であり、ポリグリセリンの平均重合度が8～12、5量体及び6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、(B) 親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンの平均重合度が2～12、4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、平均重合度を $n$ としたとき ( $n$ は2以上)、 $(2/3)^n$ 個 ( $(2/3)^n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)^n$ を超える最小の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、及び(C) 炭素数16～22の飽和直鎖アルコール及び/又は炭素数16～22の直鎖モノアルキルグリセリルエーテルを必須成分として含む乳化化粧品及び外用剤を提供するものである。

さらに、本発明の第二の態様は、(D) 親水性界面活性剤として、HLB値が1.3以上であり、ポリグリセリンが、平均重合度が8～12であり、且つ、5量体と6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、(E) 親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンが、平均重合度が2～12であり、且つ4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、且つ平均重合度を $n$ としたとき ( $n$ は2以上)、 $(2/3)^n$ 個 ( $(2/3)^n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)^n$ を超える最小の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、(F) レシチン、(G) 油性成分を必須成分として含み、エマルションの平均粒子径が100nm以下である透明乳化化粧品及び外用剤を提供する

ものである。

なお、ここで言う平均重合度は、一般に流通しているポリグリセリンに用いられている、水酸基価から求めた平均重合度を指す。ポリグリセリンの組成成分については、ガスクロマトグラフィや液体クロマトグラフィなどの分析方法により、成分分析したものを指す。また、ここで言うポリグリセリンは、重合度の異なるグリセリン重合物の混合物や、未反応の遊離グリセリンが残存する場合を含めたものを指す。

本発明におけるポリグリセリンの平均重合度は、基準油脂分析試験法（日本油化学会編）の水酸基価から求めるものである。また、各重合度の成分組成の測定においては、ポリグリセリン誘導体となし、その上でGC法（ガスクロマトグラフィ）にて分離定量を行ない求める方法が適当である。GC法による分析は、例えばメチルシリコンなど低極性液相を化学結合せしめたフューズドシリカキャピラリー管を用いて100℃～250℃まで10℃/分の昇温分析を行なえば、容易に実施することができる。また、ガスクロマトグラム上のピークの重合度の同定は、例えばガスクロマトグラフを二重収束マススペクトログラフに導入し、ケミカルアイオニゼーションなどの方法によりイオン化して測定し、次にその親イオンの分子量よりガスクロマトグラム上のピークの分子量を求め、更に化学式よりグリセリンの重合度を求めることにより簡単に行うことができる。ただし、この方法に限るものではない。なお、ポリグリセリンの平均重合度を水酸基価から算出する際は、平均重合度 $n$ のポリグリセリンが $(n+2)$ 個の水酸基を有する仮定で算出する。環化したポリグリセリンの存在や分析時に反応しにくい水酸基の存在は考慮されていないため、ガスクロマトグラフィや液体クロマトグラフィによる成分分析の結果より高い平均重合度が出ることが多い。

ポリグリセリン脂肪酸エステルHLB値の測定については、乳化実験を行って実測する方法がよい。すなわち、HLB値が既知の親水性、親油性の界面活性剤の組み合わせにより流動パラフィンのエマルションを作製し、もっとも良好な水中油型エマルションを生成する組み合わせより流動パラフィンの要求HLBを算出する。未知のポリグリセリン脂肪酸エステルと既知の界面活性剤により流動

パラフィンを乳化し、もつとも良好な水中油型エマルジョンが生成する比率と、前述の要求HLBからポリグリセリン脂肪酸エステルのHLB値を求める方法である。本発明では、既知の界面活性剤として、市販されているデカグリセリンモノラウリン酸エステル（HLB値=15.0）、ジグリセリンモノイソステアレート（HLB値=5.4）を用いて相対的に求めたが、これに限るものではない。

なお、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルHLB値についてはGriffinの経験式により、直接求めることも可能であるが、乳化実験により求める方法に比較してずれが生じることがある（阪本薬品工業編ポリグリセリンエステル、P.107参照）。

#### 図面の簡単な説明

図1は、クリームの温度に対する粘度を示したグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の構成成分について説明する。本発明の乳化剤は、HLB値が13以上のポリグリセリン脂肪酸エステルとHLB値が5～11のポリグリセリン脂肪酸エステルの組み合わせが必須であり、被乳化油に合わせてHLBを調整して使用する。単一のポリグリセリン脂肪酸エステルを用いた場合や、上記値から外れたHLB値のポリグリセリン脂肪酸エステルを組み合わせても、系全体のHLBが特定の範囲であれば、エマルジョンは生成するが、広範な温度での乳化安定性や固さ安定性を有する良好なエマルジョンは得られない。また、良好な粒子径、透明性、経時での乳化安定性を有する良好なエマルジョンも得られない。

本発明に使用される、それぞれのポリグリセリン脂肪酸エステルの詳細を説明する。本発明に使用される親水性の高いポリグリセリン脂肪酸エステルは、HLB値は13以上であることが必要であり、13～17であることが好ましい。13より低いと転相乳化しにくいいため、HLB値が調整しづらく、良好なエマルジョンは生成しにくい。また、キメの良いエマルジョンは生成せず、40℃より高い温度で乳化安定性や固さ安定性は得られない。構成するポリグリセリンについ

ては、平均重合度が8～12であることが必要であり、10～12であることが好ましい。平均重合度が8より小さいと親水性が低いためHLB値の調整がしづらい。12より大きいポリグリセリンは良好なエマルジョンを生成せず、キメが悪い、固さがでにくい、平均粒径が大きい、高温安定性がよくない等の問題が生じてくるため、本発明には適当ではない。また、5量体と6量体の合計含有量が50重量%以上であることが必要であり、70重量%以上であることが好ましい。50重量%を下回ると高温での乳化安定性と固さの維持が悪くなり、pHの低下等の問題が生じる。また、4量体以下の含量は、20重量%未満であることが必要であり、10重量%以下であることが好ましい。構成するポリグリセリンを上記のようにすることによって、広範な温度での乳化安定性や固さ安定性を有する良好なエマルジョンを生成することができる。

前記の方法において、5量体及び6量体のグリセリン重合物を主成分としたポリグリセリンを得る際に、7量体以上のグリセリン重合物を副成分として0～30重量%含むことが一般的であり、本発明においてもある程度含まれることに問題はない。しかしながら、7量体以上のグリセリン重合物が主成分として含まれる場合には、良好なエマルジョンを生成せず、良好なキメ、固さ、高温安定性、乳化安定性が得られず、さらにpHが低下する等の問題が生じるため本発明には適当でない。

このようなポリグリセリンを得る方法はいくつかあるが、グリシドールやエピクロロヒドリン、モノクロロヒドリン、ジクロロヒドリンなどを出発物質とし、ある一定の重合成分が生成するように反応プロセスを制御した合成方法（特開平7-100355号公報）や、カラム分画する方法（特開平8-143513号公報）等が好適に用いられる。

次に本発明の第一の形態を以下に示す。

ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸残基は、炭素数が14～22の直鎖アルキル基であることが必要であり、炭素数が16～18の直鎖アルキル基であることが好ましい。炭素数が14～22の直鎖アルキル基であることにより、広範な温度での乳化安定性や固さ安定性を有する良好なエマルジョンを生成

することができる。一般にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が例示できる。炭素数が14より小さい、例えば、ラウリン酸やカプリン酸は40℃より高い温度での乳化安定性がないことや固さも低下してしまうため、本発明の目的に合わない。また、不飽和脂肪酸や分岐脂肪酸、例えばオレイン酸やイソステアリン酸は該組成物の固さが出ないことや40℃より高い温度での安定性がなく本発明の第一の目的に合わない。本発明の第一の目的に影響が出ない程度であれば、官能の微調節などの目的で他の脂肪酸を微量含むことは問題ない。

エステル化については、常法で得られ、本発明の第一の形態に必要なHLB値が13以上であることから、ポリグリセリンの水酸基の8～15重量%程度をエステル化するのがよい。

本発明の第一の形態に用いる親油性のポリグリセリン脂肪酸エステルは、HLB値が5～11であることが必要であり、8～11であることが好ましい。かかる範囲から外れると転相乳化しにくくなり、良好なエマルションは生成しにくい。また、キメの良いエマルションは生成せず、また40℃より高い温度で乳化安定性や固さ安定性は得られない。

ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成するポリグリセリンの平均重合度は2～12であり、4～12が好ましく、6～12がより好ましい。このポリグリセリンにおいて、4量体以下の合計含有量が20重量%以上である。また、平均重合度を $n$  ( $n$ は2以上)としたとき、 $(2/3)^n$ 個 ( $(2/3)^n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)^n$ を超える最低の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有したものが必要であり、好ましくは $(1/3)^n$ 個 ( $(1/3)^n$ が自然数にならない場合は、 $(1/3)^n$ を超える最低の自然数)以上の成分をそれぞれ10重量%以上含有するポリグリセリン、 $(1/2)^n$ 個 ( $(1/2)^n$ が自然数にならない場合は、 $(1/2)^n$ を超える最低の自然数)以上の成分をそれぞれ8重量%以上含有するポリグリセリン、 $(n-1)$ 個の成分をそれぞれ3重量%以上含有するポリグリセリンである。さらに、最も多い重合度の成分が、50重量%以下、特に30重量%以下であることが好ましい。一般的には脱水縮合反応で得たものやグリシドールやエピクロルヒドリン、モノクロロ

ヒドリン、ジクロロヒドリンなどを出発物質とした方法が適当であるが、この限りではない。これらの反応方法では反応条件や多段階反応により意識的に低重合物を少なくし、重合度分布の狭いポリグリセリンを生成させることがあるが、このようなポリグリセリンは適当でない。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸残基は、炭素数が14～22の直鎖アルキル基であることが必要であり、炭素数が16～18の直鎖アルキル基であることが好ましい。一般にはミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸が例示できる。炭素数が14より小さい、例えば、ラウリン酸やカプリン酸は40℃より高い温度での乳化安定性がないことや固さも低下してしまうため本発明の第一の目的に合わない。また、不飽和脂肪酸や分岐脂肪酸、例えばオレイン酸やイソステアリン酸は固さが出ないことや40℃より高い温度での安定性がなく本発明の第一の目的に合わない。本発明の第一の目的に影響が出ない程度であれば、それらの脂肪酸を少量含むことは構わない。

エステル化については、常法で得られ、本発明の第一の形態に必要なHLB値が5～11であることからポリグリセリンの水酸基の15～70重量%程度がエステル化されているものが該当する。

HLB値13以上のポリグリセリン脂肪酸エステルとHLB値5～11のポリグリセリン脂肪酸エステルの比率は20：1～1：4が好ましく、10：1～1：2が特に好ましい。本発明の第一の形態の乳化化粧料及び外用剤中の(A)親水性界面活性剤として、HLB値が13以上であり、ポリグリセリンの平均重合度が8～12、5量体及び6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、及び(B)親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンの平均重合度が2～12、4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、平均重合度をnとしたとき(nは2以上)、 $(2/3)n$ 個( $(2/3)n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)n$ を超える最小の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重

量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、の合計配合量は、0.1～10重量%が好ましく、0.2～8重量%が特に好ましい。

本発明の第一の形態に使用される炭素数16～22の飽和直鎖アルコールは、具体例を挙げるとセタノール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどがある。また、炭素数16～22の直鎖モノアルキルグリセリルエーテルには、モノセチルグリセリルエーテル（キミルアルコール）、モノステアリルグリセリルエーテル（バチルアルコール）、モノベヘニルグリセリルエーテルなどが挙げられ、これらを単一あるいは混合して用いることができる。炭素数が16より小さいと固さを出す効果が弱く、また40℃より高い温度での乳化安定性がなく固さも低下してしまう。また、22より大きい場合は非常にキメが悪く、商品価値が低く使用に値しない。本発明の第一の形態の乳化化粧品、外用剤中の（C）炭素数16～22の飽和直鎖アルコール及び／又は炭素数16～22の直鎖モノアルキルグリセリルエーテル、の配合量は、0.1～5重量%が好ましく、0.2～4重量%が特に好ましい。

本発明の第一の形態の乳化化粧品及び外用剤には、油性成分が配合されてもよく、一般に化粧品や外用剤で使用される油性成分であれば何ら問題はない。それらを例示すると、油剤として、天然動植物油脂類、及び半合成油脂、炭化水素油、高級脂肪酸、エステル油、シリコーン油、動植物や合成の精油成分、脂溶性ビタミン等が挙げられる。

具体的には以下の通りである。

天然動植物油脂類、及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、オリーブ油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、小麦胚芽油、ゴマ油、米胚芽油、米糠油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、菜種油、馬脂、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマワリ油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、ヤシ油、硬化ヤシ油、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル等が挙げられる。

炭化水素としては、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、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、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、イソステアリン酸イソステアリル、トリーイソステアリン酸トリメチロールプロパン、2-エチルヘキサン酸セチル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリー-2-エチルヘキサ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、オクタン酸セチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、コハク酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、オレイン酸フィトステリル、リンゴ酸ジイソステアリル、パラメトキシケイ皮酸エステル、テトラロジン酸ペンタエリスリット等が挙げられる。

グリセライド油としては、トリーイソステアリン酸グリセリル、トリーイソパルミチン酸グリセリル、トリー-2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリーミリスチン酸グリセリル、ジパラメトキシケイ皮酸・モノイソオクチル酸グリセリル等が挙げられる。

シリコーン油としては、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、オクタ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、ステアロキシシリコーン等の高級アルコキシ変成シリコーン、アルキル変成シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン等が挙げられる。

脂溶性ビタミンとしてはトコフェロールやその誘導体、レチノールやその誘導体等が挙げられる。

以上例を挙げたが、本発明の第一の形態に使用される油性成分はこれらに限定されるものではない。特に、炭化水素油を主材として（50重量%以上）用いることが好ましい。油性成分は必須ではないが、通常、ポリグリセリン脂肪酸エステルの合計量の100倍以下の量で使用される。

また、本発明の目的である40℃より高い温度での乳化安定性や固さ安定性については、特に45℃近傍での安定性を設定しており、さらに高い温度での乳化安定性及び固さ安定性については、飽和のレシチンを配合することで達成できる。具体的には、乳化安定性や固さ安定性を50℃に設定したい場合は、乳化剤として配合するポリグリセリン脂肪酸エステルの総重量に対してレシチン（飽和レシチン）を20：1～1：1の範囲で配合するのが適当であるが、この配合量に特定されるものではない。飽和レシチンとしては、通常の市販品や試薬として入手できる大豆レシチン、卵黄レシチンを始めとして、これらを溶剤分別、抽出、分画などの処理を施し、加工して得られる精製レシチン、分画レシチンなどが使用でき、さらにこれらを水素添加して飽和度を高めたものが特に好ましい。主として、炭素数12～22で飽和直鎖のジアルキロイルホスファチジルコリン、ジアルキロイルホスファチジルエタノールアミン、ジアルキロイルホスファチジルイノシトールから成る。また、リゾレシチンも同様の効果が得られるため、使用することができる。

また、レシチンと同様な効果が得られる物質として、ステロールエステルが挙げられる。ステロールエステルの構成成分は、ステロールと脂肪酸に分けられる。ステロールの例としては、コレステロール及びフィトステロール等があり、そのエステルとしては、オレイン酸、パルミトレイン酸、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などとのエステルが挙げられるが、それらの起源は問わない。

本発明の第一の形態の乳化化粧料及び外用剤は、本発明の特性を損なわない範囲で、それらの分野で使用される既知の成分を配合することができる。例えば、

エドト酸2ナトリウム等の水性成分；タルク、シリカ、カオリン、酸化マグネシウム等の粉末成分；ソルビトール、プロピレングリコール、乳酸、ポリエチレングリコール等の保湿成分；カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、カラギーナン等の増粘剤；乳酸-乳酸ナトリウム、クエン酸-クエン酸ナトリウム等のpH調整剤；ブチルヒドロキシトルエン、亜硫酸水素ナトリウム等の抗酸化剤；メチルパラベン、安息香酸ナトリウム等の防腐剤；パラアミノ安息香酸、オクチルシンナメート等の紫外線防御剤等が挙げられる。

本発明第一の形態の乳化化粧料及び外用剤は、例えば上記（A）、（B）、（C）成分、及び必要に応じて油性成分を混合、攪拌、溶解し、これに水、必要に応じてその他の成分を混合し、転相乳化することにより製造することができる。転相乳化するときの温度は、40～90℃、特に50～80℃であることが好ましい。

ここで、固さの低下についての考え方を整理すると、液体であれば、温度を上げると一般的に固さは低下するが、高級アルコールを使用したクリームや乳液は、高級アルコールが混在する界面活性剤と液晶を生成し、固さが得られることは知られている。この液晶の内部構造は温度により可変であり、温度が高いとその構造が消失してしまい、固さが急激に低下する。しかしながら、本発明の第一の形態の配合によると、明確ではないが、界面密度が高くなる、または界面がリジッドになるなどの理由により固さの低下が生じにくくなる。また、固さの評価については、B型粘度計で測定できる固さであれば、粘度で評価し、それ以上に固い場合はペネトロメーターによりちょう度を測定する方法が適当である。

次に本発明の第二の形態を以下に示す。なお、第一の形態と同様の構成については説明を省略する。

本発明の第二の形態におけるポリグリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸残基は、炭素数が14～22の炭化水素基であり、炭化水素基としては、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、アルケニル基が好ましい。一般には、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、

イソパルミチン酸、イソステアリン酸等が例示できる。炭素数が14より小さい、例えば、ラウリン酸やカプリン酸は乳化安定性が悪く、経時で白濁してしまうため、本発明の第二の目的に合わない。本発明の第二の目的に影響が出ない程度であれば、官能の微調節などのために他の脂肪酸を含むことは問題ない。

本発明に用いる親油性のポリグリセリン脂肪酸エステルは、HLB値が5～11であることが必要であり、8～11であることが好ましい。かかる範囲から外れると、乳化安定性が悪く、経時で白濁してしまう。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸残基は、炭素数が14～22の炭化水素基であり、炭化水素基としては、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、アルケニル基が好ましい。具体的には、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸等が例示できる。炭素数が14より小さい、例えば、カプリン酸やラウリン酸はエマルションの粒径が小さくならない上に、経時で透過性が低下したり乳化安定性が悪いため本発明の第二の目的に合わない。本発明の第二の目的に影響が出ない程度であれば、他の脂肪酸を含むことは構わない。

また、HLB値13以上のポリグリセリン脂肪酸エステルとHLB値5～10のポリグリセリン脂肪酸エステルの重量比率は、20：1～1：4が好ましく、10：1～1：2が特に好ましい。本発明の第二の形態の透明乳化化粧品、外用剤中の(D)親水性界面活性剤として、HLB値が13以上であり、ポリグリセリンが、平均重合度が8～12であり、且つ、5量体と6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、及び(E)親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンが、平均重合度が2～12であり、且つ4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、且つ平均重合度をnとしたとき(nは2以上)、 $(2/3)n$ 個( $(2/3)n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)n$ を超える最小の自然数)の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、の合計配合

量は、0.1～10重量%が好ましく、0.2～8重量%が特に好ましい。

また、レシチン（（F）成分）としては通常の市販品や試薬として入手できる大豆レシチン、卵黄レシチンを始めとして、これらを溶剤分別、抽出、分画などの処理を施し、加工して得られる精製レシチン、分画レシチンなどが使用される。特に、第二の形態においては、酸化安定性の面から、さらにこれらを水素添加して飽和度を高めたものが適当である。特に、薄層クロマトグラフィー法（TLC）によるリン含量換算で、リン脂質成分中のホスファチジルコリン濃度が50重量%以上、特にアルキロイルホスファチジルコリン濃度が50重量%以上で、且つホスファチジルイノシトール濃度が3%以下、特にアルキロイルホスファチジルイノシトール濃度が検出限界以下のレシチンが好適である。これらは、一般にアルコール抽出やカラム分画の処理により得られるものであるが、この限りではない。化学合成で得られるものも使用は可能であるが、コスト的な面から考慮すれば、天然から抽出されるものが適している。また、酵素変換や化学合成で得られる、リゾレシチンはこの範囲に入る。

レシチンとポリグリセリン脂肪酸エステルのは比率は、1：20～4：1が好ましく、1：15～3：1が特に好ましい。本発明の第二の形態の透明乳化化粧品、外用剤中のレシチンの含有量は、0.1～10重量%が好ましく、0.2～8重量%が特に好ましい。

本発明の第二の形態の透明乳化化粧品及び外用剤には、油性成分（（G）成分）が使用される。一般に化粧品や外用剤で使用される油性成分であれば何ら問題はないが、特に常温で液状もしくはペースト状の油性成分が適している。第一の形態の油性成分から天然動植物油脂類、及び半合成油脂として、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、硬化ヒマシ油、ミツロウ、硬化ヤシ油、炭化水素油として、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、及び高級脂肪酸を除き、炭化水素油としてオレフィンオリゴマーを加えたものが第二の形態の油性成分である。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチンの合計と油性成分との重量比率は100：1～1：2が好ましく、油性成分がない場合は乳化安定性、pH安

定性が損なわれる。油性成分の配合量は0.01～10重量%が好ましい。

特に、油性成分として乳化安定性に有効なものとしては、脂肪酸残基が炭素数14～22のステロールエステルが挙げられ、油性成分中に含まれると好ましい。ステロールエステルの構成成分は第一の形態で示した通りである。

なお、pHの経時安定性については、乳化安定性と関連し、乳化安定性が良い場合はpHが低下しにくく、乳化安定性が悪い場合はpHが低下する傾向にある。しかしながら、本発明の第二の形態の配合によると、明確ではないが、界面密度が高くなる、または界面がリジッドになるなどの理由より、エステル部位に対する加水分解反応の基質が攻撃しにくくなると想定される。

また、本発明の第二の形態の透明乳化化粧品、外用剤は、エマルションの平均粒子径が100nm以下であることが必要であり、80nm以下であることが好ましい。100nm以下であれば、経時で透明性が低下したり分離することがなく、乳化安定性、pH安定性に優れた透明乳化化粧品、外用剤が得られる。このような平均粒子径のエマルションは、油性成分の要求HLB近傍に合わせて、親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルと親油性のポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンとの比率を調整して得ることができる。なお、平均粒子径は、レーザー散乱光分光法により測定する。なお、ここで言う透明な化粧品とは、分光光度計にて測定波長が750nm、測定光路10mmのとき、精製水をコントロールとして、透過率が50%T以上、好ましくは70%T以上であることを指す。

本発明の第二の形態の透明乳化化粧品、外用剤は、例えば上記(D)、(E)、(F)、(G)成分を混合、攪拌、溶解し、これに水、必要に応じてその他の成分を混合、攪拌し、乳化することにより製造することができる。このときの温度は、40～90℃、特に50～80℃であることが好ましい。また、このときの攪拌条件等を適宜選択することによって、あるいは両ポリグリセリン脂肪酸エステルのHLBを適宜調整することによって、平均粒子径を100nm以下とすることができる。

また、本発明の第二の形態の透明乳化化粧品および外用剤は、安全性の面から、添加成分としての防腐剤を無配合の製品にも応用できる。1,3-ブチレングリコール、3-メチル-1,3-ブチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、

プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール of theいずれか1つかあるいは2つ以上の組み合わせを含有する場合や、エチレンオキサイド系の界面活性剤で調製する場合、微細エマルジョンによる透明な組成物を得ても、それらを高濃度、例えば15~25重量%配合すると、経時で白濁してしまうという問題を抱えていた。本発明によれば、それらを配合した場合であっても、乳化安定な透明化粧料及び外用剤が得られる。

なお、本発明の乳化化粧料及び外用剤の形態に特に制限はなく、例えばクリーム、乳液、美容液、軟膏、ジェル、ローション、パック等任意の形態にすることができる。

本発明の乳化化粧料及び外用剤は、各種形態の通常の使用方法で使用することができる。

本発明の乳化化粧料及び外用剤は、それらの分野で使用される既知の成分を配合することは本発明の特性を損なわない範囲であれば何ら問題ない。

#### 実施例

以下、本発明を、実施例、比較例及び参考例によって具体的に説明するが、これらは本発明を例証するためのものであって、本発明を何等限定するものではない。

#### (ポリグリセリンの製造例1)

5リットルの四ツ口フラスコに、ジグリセリン3300gと50%水酸化ナトリウム水溶液800gを入れ、窒素気流下で水を除去しながら140℃まで加熱した。水の留出が終わった後、ジクロロヒドリン640gを2時間かけて滴下した。滴下後120℃で2時間攪拌した。これを分子蒸留にて過量のジグリセリンを除去後、水に希釈して活性炭、イオン交換樹脂で脱色、脱塩し、水を除いてポリグリセリンを得た。本品の水酸基価を測定し平均重合度を計算したところ、10であった。また、本品をTMS化し、前記のGC法により分析を行なったところ、重量分率で遊離のグリセリン0%、2量体成分2%、3量体成分3%、4量体成分5%、5量体成分60%、6量体成分15%、7量体成分5%、8量体成分4%、9量体成分3%、10量体成分1%、11量体以上の成分2%であった。

(ポリグリセリンの製造例2)

ポリグリセリン製造例1のポリグリセリン1000gを、架橋度12%、カルシウム型陽イオン交換樹脂10mlを充填したカラム4本にて構成された疑似移動床型クロマトグラフ装置に加え、水にて流出させた。ただし、供給、流出時間と循環時間の割合を2:1とした。流出した液を、屈折率計で測定しながら重合度3以上のポリグリセリンを分取し、ロータリーエバポレーターで脱水濃縮し、ポリグリセリンを得た。同じカラムを用いてさらに同様の操作を4回行った。平均重合度は11であり、組成は遊離のグリセリン1%、2量体成分1%、3量体成分2%、4量体成分6%、5量体成分58%、6量体成分18%、8量体成分4%、9量体成分2%、10量体成分2%、11量体以上3%であった。

(1)HLB値の高いポリグリセリン脂肪酸エステル合成例(A)または(D)成分

(ポリグリセリン脂肪酸エステル合成例1)

500ミリリットルの四ツ口フラスコに、製造例1で得たポリグリセリン259.7g、ステアリン酸88.2gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルのHLB値は、13.4であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル合成例2)

製造例1で得られたポリグリセリンの代わりに、製造例2で得られたポリグリセリンを用いて、他は合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルのHLB値は、13.9であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル合成例3)

製造例1で得られたポリグリセリン269.5gとミリスチン酸80.5gから、合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンミリスチン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンミリスチン酸エステルの

HLB値は、15.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成例4)

製造例1で得られたポリグリセリン261.6gとオレイン酸85.6gから、合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンオレイン酸エステルのHLB値は、13.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成比較例1)

製造例1で得られたポリグリセリン210gとイソステアリン酸90gから、合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.2であった。ポリグリセリンイソステアリン酸エステルのHLB値は、13.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成比較例2)

製造例2で得られたポリグリセリン210gとラウリン酸52.5gから、合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンラウリン酸エステルのHLB値は、15.6であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成比較例3)

製造例1で得られたポリグリセリンのかわりに、太陽化学製グレートオイル#1000(平均重合度10、遊離のグリセリン8%、2量体成分20%、3量体成分20%、4量体成分13%、5量体成分10%、6量体成分7%、7量体成分8%、8量体6%、9量体成分4%、10量体成分1%、11量体以上の成分3%)を用いた。他は合成例1と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。HLB値は、12.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成比較例4)

製造例1で得られたポリグリセリンのかわりに、太陽化学製グレートオイル#1000を用いた。他は合成例3と全く同じ工程によりポリグリセリンミリスチン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。HLB値は、14.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成比較例 5)

製造例 2 で得られたポリグリセリン 210 g とラウリン酸 52.5 g から、合成例 1 と全く同じ工程によりポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 1.0 であった。ポリグリセリンラウリン酸エステルの HLB 値は、15.6 であった。

(2) HLB 値の低いポリグリセリン脂肪酸エステルの合成例 ((B) または (E) 成分)

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成例 5)

500 ミリリットルの四ツロフラスコに、太陽化学製グレートオイル #1000 を 164.5 g, ステアリン酸 185.5 g およびリン酸三カリウム 0.1 g を入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら 250°C で反応させ、反応後 0.3 ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 1.5 であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルの HLB 値は、9.0 であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成例 6)

太陽化学製グレートオイル #1000 を 175.0 g とパルミチン酸 175.0 g から、合成例 5 と全く同じ工程によりポリグリセリンパルミチン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 1.5 であった。ポリグリセリンパルミチン酸エステルの HLB 値は、9.5 であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成例 7)

太陽化学製グレートオイル #600 (平均重合度 6、遊離のグリセリン 0%, 2 量体成分 6%, 3 量体成分 24%, 4 量体成分 22%, 5 量体成分 15%, 6 量体成分 10%, 7 量体成分 10%, 8 量体成分 8%, 9 量体成分 5%, 10 量体成分 0%, 11 量体以上の成分 0%) 115.5 g とステアリン酸 234.5 g から、合成例 5 と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は 0.5 であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルの HLB 値は、6.0 であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステル of 合成例 8)

太陽化学製グレートオイル#1000を168.0gとオレイン酸182.0gから、合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンオレイン酸エステルのHLB値は、9.2であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成比較例6)

太陽化学製グレートオイル#1000の代わりに製造例1のポリグリセリンを用いた。他は合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。HLB値は、9.5であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成比較例7)

太陽化学製グレートオイル#1000を168.0gとオレイン酸182.0gから、合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンオレイン酸エステルのHLB値は、9.2であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成比較例8)

太陽化学製グレートオイル#1000を199.5gとステアリン酸150.5gから、合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルのHLB値は、11.6であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成比較例9)

太陽化学製グレートオイル#1000を87.5gとステアリン酸262.5gから、合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.5であった。ポリグリセリンステアリン酸エステルのHLB値は、4.0であった。

(ポリグリセリン脂肪酸エステルの合成比較例10)

太陽化学製グレートオイル#1000を170.0gとラウリン酸80.0gから、合成例5と全く同じ工程によりポリグリセリンラウリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.5であった。ポリグリセリンラウリン酸エステルのHLB値は9.5であった。

## 実施例1～8、比較例1～12

表1及び表2に示す配合により乳化化粧品（クリーム）を調製した。すなわち、70℃にてホモキサー攪拌の下（3000rpm）、ポリグリセリン脂肪酸エステル、高級アルコール、油性成分を混合溶解し、そこに70℃の水又は水、1,3-ブチレングリコールの混合溶液と、その他の成分を注ぎ込み、転相乳化を行った。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加してカーボポール水溶液を添加した。その乳化物を30℃まで冷却して取出し、25℃にて24時間静置し、クリームを得た。なお、親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルと親油性のポリグリセリン脂肪酸エステルの配合比率は、HLBが合うように平均粒径が最小となる比率を選択した（比較例7は親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルのみ、比較例11は親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルがHLB値が低いので除く）。平均粒径は堀場製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置LA-500により測定した。

上記で得られた各クリームについて、次の（1）～（5）の項目の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

（1） 乳化安定性：45℃で1ヶ月保存し、油の分離やクリーミングがないかどうか確認した。安定—○ クリーミングあり—△ 油相分離—×

（2） 固さの変化：製造直後の25℃、45℃での粘度をBL型粘度計で測定した。それぞれの粘度の比を算出し次の基準で評価した。

（45℃の粘度）／（25℃での粘度）

2／3以上	◎
1／2以上2／3未満	○
1／3以上1／2未満	△
1／3未満	×

（3） 低温安定性：0℃で1ヶ月保存した後、25℃での粘度を測定した。製造直後の25℃の粘度と、0℃で1ヶ月保存品の25℃の粘度の比を次の基準で評価した。

（1ヶ月後の粘度）／（直後の粘度）

26

9 / 10 以上 11 / 10 未満 ◎

11 / 10 以上 6 / 5 未満 ○

6 / 5 以上 3 / 2 未満 △

3 / 2 以上 ×

(4) 外観：視覚によりキメを判定した。

非常にキメが良い ◎

キメが良い ○

ややキメが悪い △

キメが悪い ×

(5) 使用時のバニッシュ状態：上腕部にさくらんぼ大の製品を塗布し、スムーズに消失するかストップウォッチにて時間を測定し判定した。

3秒未満で消失する ◎

3秒以上5秒未満で消失する ○

5秒以上10秒未満で消失する △

10秒経過しても消失しない ×

表1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
合成例1	1.6	-	-	2.0	1.4	1.4	-	-
合成例2	-	1.6	-	-	-	-	2.5	2.4
合成例3	-	-	1.5	-	-	-	-	-
合成例5	0.4	0.4	0.5	-	-	0.6	-	-
合成例6	-	-	-	1.0	-	-	-	-
合成例7	-	-	-	-	0.2	-	0.5	0.6
セタノール	2	2	2	2	2	1	2	2
ステアリアルアルコール	-	-	-	-	-	1	1	2
流動パラフィン	20	20	20	20	20	10	20	20

27

トリ2-エチルヘキサン酸 グリセリル	-	-	-	-	-	10	10	10
1,3-ブチレンジグリコール	10	10	10	10	10	15	-	10
精製水	54	54	54	53	54.4	51	49.5	53
カルボキシビニルポリマー 1%aq	10	10	10	10	10	10	12	-
水酸化ナトリウム1%aq	2	2	2	2	2	2	2.5	-
平均粒径	0.82	0.75	0.65	0.51	0.98	0.78	0.88	0.95
乳化安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
製造直後の粘度 25°C (mPa·s)	60400	54500	59600	68000	40500	72500	89800	86000
製造直後の粘度 45°C (mPa·s)	39900	37600	32600	41000	22300	42000	62000	54400
固さの変化	○	◎	○	○	○	○	◎	○
0°Cで1ヶ月保存品 の粘度25°C (mPa·s)	60800	54000	61000	69800	40100	74500	92400	89000
低温安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観(きめ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
使用時のパニッシュ性	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○

\* 単位 : g





カルボキシル ビニルポリ マー1%aq	10	10	10	10	10	10	12	10	10	10	10	-
水酸化 ナトリウム 1%aq	2	2	2	2	2	2	2.4	2	2	2	2	-
平均粒 径(μm)	1.23	0.65	2.23	2.01	1.12	1.56	3.86	0.75	0.78	1.24	4.62	1.24
乳化安 定性	×	×	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×
製造直 後の粘 度25℃ (mPa·s)	58800	9800	54200	60300	57400	43600	64500	38900	6800	34500	56700	59500
製造直 後の粘 度45℃ (mPa·s)	4440	2240	20600	22200	6430	4160	7320	4590	1240	4950	6500	7820
固さの 変化	×	×	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×
0℃で1 ヶ月保 存品の 粘度 25℃ (mPa·s)	87300	9900	100000 以上	100000 以上	86500	65000	100000 以上	39800	6990	48300	100000 以上	100000 以上

低温 安定性	△	◎	×	×	△	△	×	◎	◎	△	×	×
外観 (きめ)	△	◎	△	△	△	△	×	◎	◎	△	×	○
使用時 のバニッ シュ性	△	◎	×	×	△	△	×	◎	◎	△	×	△

\*単位：g

実施例1～8のクリームは、乳化安定性、低温安定性、外観、使用時のバニッシュ状態とも優れており、固さの変化もほとんどなかった。これに対し、比較例1～12のクリームは、いずれの項目も実施例1～8の場合に比べ劣っていた。これにより、本発明の効果が確認された。なお、図1は、実施例1のクリームと比較例1のクリームの各温度に対する粘度を比較したものである。図1より、本発明品の、温度に対する粘度変化が少ないことがわかる。

#### 実施例9 (エモリエントクリーム)

下記に示す配合によりエモリエントクリームを調製した。すなわち、75℃にてホモミキサー攪拌の下(5000rpm)、(1)～(11)を混合溶解し、そこに75℃の(12)～(14)の混合溶液を注ぎ込み、転相乳化を行った。その後、(15)を添加し、(16)を添加した。その乳化物を30℃まで冷却し取り出し、25℃にて24時間静置し、クリームを得た。評価方法は実施例1～8に準じ、平均粒径は0.56μm、乳化安定性は○、固さの変化は○(粘度：25℃；70200mPa・s、45℃；43600mPa・s)、低温安定性は◎(粘度：71000mPa・s)、外観キメは◎、使用時のバニッシュ性◎であった。

(1)	合成例1	1.0
(2)	合成例3	1.0
(3)	合成例5	0.6

(4)	合成例6	0.4
(5)	セタノール	1.2
(6)	ステアリルアルコール	1.2
(7)	メチルパラベン	0.1
(8)	スクワラン	16.0
(9)	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	12.0
(10)	マイクロクリスタリンワックス	2.0
(11)	ジメチルポリシロキサン	0.1
(12)	プロピレングリコール	12.0
(13)	グリセリン	4.0
(14)	精製水	45.4
(15)	トリエタノールアミン	1.0
(16)	カルボキシビニルポリマー1%水溶液	10.0
計		100.0g

#### 実施例10 (エモリエントクリーム)

実施例9の配合において、(4)成分を大豆水素添加リン脂質(PC濃度60重量%)に置き換え、他は同様にしてエモリエントクリームを得た。評価方法は実施例1~8に準じ、平均粒径は $0.50\mu\text{m}$ 、乳化安定性は○、固さの変化は◎(粘度:  $25^{\circ}\text{C}$ ;  $74000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ ;  $49600\text{mPa}\cdot\text{s}$ )、低温安定性は◎(粘度:  $75500\text{mPa}\cdot\text{s}$ )、外観キメは◎、使用時のバニッシュ性◎であった。

#### 実施例11 (乳液)

下記配合により乳液を調製した。すなわち、 $65^{\circ}\text{C}$ にて羽根攪拌の下、(1)~(11)を混合溶解し、そこに $75^{\circ}\text{C}$ の(12)~(14)の混合溶液を注ぎ込み、転相乳化を行った。その後、(15)を添加し、(16)を添加した。その乳化物を $30^{\circ}\text{C}$ まで冷却して取出し、 $25^{\circ}\text{C}$ にて24時間静置し、乳液を得た。評価も同様の方法で行い、平均粒径は $0.68\mu\text{m}$ 、乳化安定性は○、固さの変化は○(粘度:  $25^{\circ}\text{C}$ ;  $8620\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $45^{\circ}\text{C}$ ;  $5400\text{mPa}\cdot\text{s}$ )、

低温安定性は◎（粘度：25℃；8880 mPa・s）、外観キメは◎、使用時のバニッシュ性◎であった。

(1) 合成例1	0.5
(2) 合成例4	0.2
(3) セトステアリアルアルコール	1.0
(4) 流動パラフィン	2.0
(5) マカデミアナッツ油	2.0
(6) ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリトール	1.0
(7) 1,3-ブチレングリコール	18.0
(8) 精製水	75.9
(9) キサンタンガム	0.2
(10) ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.2
計	100.0 g

#### 実施例12（乳液）

実施例11の配合において、(6)成分をオレイン酸フィトステリルに置き換え、他は同様にして乳液を得た。評価方法は実施例1～8に準じ、平均粒径は0.58 μm、乳化安定性は○、固さの変化は◎（粘度：25℃；9020 mPa・s、45℃；6360 mPa・s）、低温安定性は◎（粘度：25℃；8960 mPa・s）、外観キメは◎、使用時のバニッシュ性◎であった。

#### 実施例13（UVクリーム）

下記配合によりUVクリームを調製した。すなわち、75℃にてホモミキサー攪拌の下（5000 rpm）、(1)～(11)を混合溶解し、そこに75℃の(12)～(14)の混合溶液を注ぎ込み、転相乳化を行った。その後、(15)を添加した。その乳化物を30℃まで冷却し取出し、25℃にて24時間静置し、クリームを得た。評価方法は実施例1～8に準じたが、粘度が10000 mPa・s以上であるため、BH型粘度計を使用した。平均粒径は0.88 μm、乳化安定性は○、固さの変化は◎（粘度：25℃；244000 mPa・s、50℃；166000 mPa・s）、低温安定性は◎（粘度：25℃；2

54000 mPa·s)、外観キメは◎、使用時のバニッシュ性◎であった。

(1) 合成例 2	2.0
(2) 合成例 4	0.5
(3) 合成例 6	0.5
(4) ベヘニルアルコール	1.0
(5) モノステアリルグリセリルエーテル	1.0
(6) セタノール	1.0
(7) オリーブスクワラン	16.0
(8) テトラ 2-エチルヘキサン酸 ペンタエリスリトール	4.0
(9) ジパラメトキシケイ皮酸 モノ 2-エチルヘキサン酸グリセリル	4.0
(10) パルソール 1789	4.0
(11) メチルパラベン	0.2
(12) グリセリン	4.0
(13) 1,3-ブチレングリコール	10.0
(14) 精製水	51.5
(15) キサンタンガム	0.3
計	100.0 g

#### 実施例 14 (乳液)

実施例 11 の配合で、(2) 成分を太陽化学製サンソフト Q-183Y (ポリグリセリンステアリン酸エステル、HLB 値 10.2; 構成するポリグリセリンは平均重合度 10、遊離のグリセリン 3%、2 量体成分 5%、3 量体成分 7%、4 量体成分 8%、5 量体成分 9%、6 量体成分 10%、7 量体成分 12%、8 量体成分 21%、9 量体成分 12%、10 量体成分 8%、11 量体成分 5%) に置き換え、同様に乳液を得た。平均粒径は 0.50 μm、乳化安定性は◎、固さの変化は◎ (粘度: 25°C; 9000 mPa·s、45°C; 6120 mPa·s)、低温安定性は◎ (粘度: 25°C; 9040 mPa·s)、外観キメは◎、

使用時のバニッシュ性◎であった。

実施例 9～18、比較例 13～25

表 3 及び表 4 に示す配合によりローションを調製した。すなわち、70℃にて羽根型攪拌機で、ポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチン、油性成分を混合溶解し、そこに70℃の水、1,3-ブチレングリコール、その他の成分の混合溶液を注ぎ込んだ後に、30℃まで冷却し取出し、ローションを得た。なお、親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルと親油性のポリグリセリン脂肪酸エステルの配合比率は、HLBが合うように平均粒径が最小となる比率を選択した（比較例 18 は親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルのみ例、比較例 19 は親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルがHLB値が低い例なので除く）。平均粒径は、COULTER COUNTER N-4により測定した。また、透過率は日本分光製のJASCOV-570により、精製水をコントロールとして波長750nm、測定光路10mmで測定した。pHは堀場製作所製pHメーターF-22で測定した。

上記で得られた各ローションについて、次の(1)～(3)の項目の評価を行った。結果を表 3 及び表 4 に示す。

(1) 乳化安定性：40℃で1ヶ月保存し、目視により油の分離やクリーミングがないかどうかにより確認した。安定—○ クリーミング—△ 油相分離—×

(2) 透過率：製造直後と0℃で1ヶ月保存品の透過率を測定し、次の基準で評価した。

透過率の低下

1% T未満	◎
1% T以上3% T未満	○
3% T以上10% T未満	△
10% T以上	×

(3) pH：製造直後と0℃で1ヶ月保存品の透過率を測定し、次の基準で評価した。

pHの低下

- 0.1 未満 ◎
- 0.1 以上 0.2 未満 ○
- 0.2 以上 0.5 未満 △
- 0.5 以上 ×

表 3

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
合成例1	1.6	-	-	-	-	-	-	1.6	-	-
合成例2	-	1.5	-	-	-	-	2.4	-	-	-
合成例3	-	-	1.2	-	1.5	1.2	-	-	0.8	1.6
合成例4	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-
合成例5	0.3	0.4	0.8	0.3	-	-	-	0.2	-	-
合成例7	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-
合成例8	-	-	-	-	-	0.6	0.3	-	0.2	-
イソステアリン酸 ホリク <sup>®</sup> リセルル 1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
水添大豆リン脂質 2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	1.0	0.1
流動パラフィン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	3.0	0.1	1.0
パルミン酸オキチル	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	0.5
1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
精製水	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	85.0	85.0	87.9	86.5
平均粒径 (nm)	45.0	48.0	42.0	43.0	38.0	41.0	37.0	66.0	62.0	35.0
乳化安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
透過率直後 (%T)	85.0	82.0	87.3	86.0	90.5	88.3	94.2	78.5	88.0	96.4
透過率1ヶ月後 (%T)	84.5	81.6	87.1	85.6	90.3	88.3	94.2	76.9	86.8	94.0
透過率安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
pH直後	6.12	6.18	6.32	6.24	6.19	6.16	6.17	6.25	6.07	6.34
pH1ヶ月後	6.11	6.13	6.32	6.17	6.04	6.03	6.06	6.18	5.85	6.10
pH安定性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○

\* 単位 : g

- 1) 日清製油製「コスモール41」 ポリグリセリン平均重合度2 (遊離グリセリン6%、2量体90%、3量体4%)、HLB値5.1
- 2) 日清製油製「ベシスLS-60HR」 組成 (PC:71%、PE:11%、PI:N.D.%)

表4

比較例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
合成例1	1.6	1.6	1.2	1.8	1.8	1.8	-	-	-	-	2.4	1.6	1.3
合成例5	-	-	-	-	-	-	0.6	0.7	0.1	0.3	-	0.4	0.6
合成 比較例5	-	-	-	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-
合成 比較例3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-
合成 比較例4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
合成 比較例6	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
合成 比較例10	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合成 比較例8	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合成 比較例9	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
モノレイン酸 グリセリル	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
EO(20モル) モノレイン酸 ソルビタン	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-
水添大豆 リン脂質	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	-	0.1
流動 パラフィン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	2.0	2.0

パルミン酸 オクチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
1,3-ブチレ ングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
精製水	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
平均粒径 (nm)	52.0	51.0	63.3	57.5	48.0	123	析出	86.0	353	51.0	32.0	56.0	115
外観変化	○	△	○	○	○	×	-	×	×	○	○	○	△
透過率 直後(%T)	85.0	84.0	78.5	83.5	90.6	38.5	-	48.8	0	83.4	88.6	82.4	22.0
透過率 1ヶ月後 (%T)	78.5	65.3	73.5	79.8	65.3	0	-	0	0	79.5	84.4	76.3	0
透過率 安定性	△	×	△	△	×	×	-	×	×	△	△	△	×
pH直後	6.12	6.20	6.32	6.28	6.02	6.10	-	6.22	6.11	6.33	6.14	6.15	6.34
pH 1ヶ月後	5.74	5.63	5.98	5.90	5.46	5.23	-	5.44	4.85	5.99	5.78	5.77	5.52
pH安定性	△	△	△	△	×	×	-	×	×	△	△	△	×

\*単位：g

表3から明らかなように、実施例9～18で得られたローションは、乳化安定性、透過率安定性、pH安定性とも優れていた。これに対し、比較例13～25で得られたローションは、これらの項目のいずれも劣っていた。これにより本発明の効果が確認された。

#### 実施例19 (エモリエントローション)

下記に示す配合によりエモリエントローションを調製した。すなわち、65℃

にて羽根型攪拌機で、(1)～(6)を混合溶解し、そこに65℃の(7)～(9)を注ぎ込んだ後に、30℃まで冷却し取出し、ローションを得た。評価方法は実施例9～18に準じ、平均粒径は46.3nm、外観は○、透過率安定性は◎(直後83.6%T、1ヶ月後83.2%T)、pH安定性(直後6.34、1ヶ月後6.25)であった。

(1) 合成例3	2.0
(2) 合成例8	0.4
(3) 水素添加大豆リン脂質2)	0.6
(4) スクワラン	2.0
(5) オクタン酸セチル	0.8
(6) メチルパラベン	0.1
(7) プロピレングリコール	16.0
(8) グリセリン	4.0
(9) 精製水	64.1
(10) ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液	10.0
計	100.0g

#### 実施例20 (エモリエントローション)

実施例19の配合で、(7)成分を1,3-ブチレングリコールに、(8)成分を3-メチルー1,3-ブチレングリコールに置き換え、他は実施例11同様にしてローションを得た。評価方法は実施例9～18に準じ、平均粒径は48.3nm、外観は○、透過率安定性は○(直後85.3%T、1ヶ月後83.4%T)、pH安定性(直後6.23、1ヶ月後6.17)であった。

#### 比較例26

実施例20の配合で、(3)成分をモノオレイン酸グリセリルに置き換え、他は実施例20と同様にしてローションを得たところ、平均粒径は52.3nm、外観は○、透過率安定性は×(直後82.0%T、1ヶ月後0%T)、pH安定性(直後6.20、1ヶ月後5.03)であった。

#### 実施例21 (エモリエントローション)

実施例19の配合で、(5)成分をオレイン酸フィトステリルに置き換え、他は実施例19と同様にしてローションを得た。評価方法は実施例9～18に準じ、平均粒径は40.3nm、外観は○、透過率安定性は◎(直後91.3%T、1ヶ月後91.1%T)、pH安定性(直後6.26、1ヶ月後6.25)であった。

#### 実施例22(薬用美容液)

下記に示す配合により薬用美容液を調製した。すなわち、65℃にて羽根型攪拌機で、(1)～(9)を混合溶解し、そこに65℃の(10)を注ぎ込んだ。その後(11)、(12)を添加し、30℃まで冷却し取出し、美容液を得た。評価方法は実施例9～18に準じ、平均粒径は74.3nm、外観は○、透過率安定性は◎(直後81.5%T、1ヶ月後80.7%T)、pH安定性は◎(直後6.13、1ヶ月後6.00)であった。

(1) 合成例3	0.4
(2) 合成例4	0.2
(3) 合成例7	0.2
(4) 高純度水素添加大豆リン脂質3)	1.2
(5) リゾ大豆リン脂質4)	0.2
(6) 酢酸トコフェロール	0.1
(7) プロピレングリコール	12.0
(8) グリセリン	4.0
(9) メチルパラベン	0.1
(10) 精製水	61.5
(11) キサンタンガム1%水溶液5)	10.0
(12) マルメロエキス	10.0
計	100.0g

3) 日清製油製ベイシスLS-100H(組成:PC:97%、PE:N.D.、PI:N.D.)

4) 日清製油製ベイシスLP-20E(加水分解率80%のリゾレシチン)

## 5) 日清製油製ノムコートZZ (水中で透明溶解するタイプ)

## 実施例23 (エモリエントローション)

実施例17の配合で、(1)成分を1.8g、(2)成分を太陽化学株式会社製サンソフトQ-183Y 0.6g (ポリグリセリンステアリン酸エステル、HLB値10.2:構成するポリグリセリンは平均重合度10、遊離のグリセリン3%、2量体成分5%、3量体成分7%、4量体成分8%、5量体成分9%、6量体成分10%、7量体成分12%、8量体成分21%、9量体成分12%、10量体成分8%、11量体以上の成分5%)に置き換え、他は実施例17と同様にしてローションを得た。平均粒径は40.1nm、外観は○、透過率安定性は◎(直後88.3%T、1ヶ月後88.1%T)、pH安定性(直後6.23、1ヶ月後6.17)であった。

## 産業上の利用可能性

本発明は、ポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化基剤とした乳化化粧料及び外用剤であり、化粧品、医薬部外品、医薬品、家庭用品分野等で使用できる。特に高級アルコールやモノアルキルグリセリルエーテルの物性上の特性を出すために、転相乳化法に利用しやすいようHLB値が高いポリグリセリン脂肪酸エステルを使用したとしても、40℃より高い温度で固さの著しい低下がなく、保存して経時で安定であり、また、0℃にしても経時で固さが増加することなく安定で離水がなく、さらには、外観的にもキメが良好で使用時に皮膚に白残りせず滑らかにバニッシュする乳化化粧料及び外用剤を提供できる。

また、本発明によれば、乳化安定性を高める効果のある天然レシチンを配合する際、従来問題となっていたポリグリセリン脂肪酸エステルと天然レシチンを配合した化粧料及び外用剤の経時でのpH低下の問題を解決できる。

なお、本発明の配合については、転相乳化法でない、例えば、分散乳化法、D相乳化法、液晶乳化法などの他の乳化方法においても乳化組成物は得られる。固さを特に必要としない場合はこれらの方法でも同様に効果が得られるので、非常に応用範囲の広い発明と言える。

## 4 4

また、本発明は、ポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンを乳化基剤とした透明乳化化粧品及び外用剤をも提供し、化粧品、医薬部外品、医薬品分野や家庭用品等で使用できる。特に増粘剤などの安定剤を配合しなくても、白濁したり油性成分が分離することがなく、透明な状態で乳化安定で、さらにはポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンを併用した水性組成物に見られる、経時による pH の低下が無く安定で、経時で脂肪酸の析出やレシチンの沈殿などが見られない、優れた透明乳化化粧品及び外用剤である。

なお、本発明の透明乳化化粧品、外用剤は、油性成分の配合量を、エチレンオキサイド系の微細エマルジョンに比較して非常に高濃度、例えば該組成物中に 3 ~ 10 重量%とした場合でも、透明で安定であり、従来の化粧水やローションでは得られない、乳液やクリームと同様のエモリエント効果の高い透明化粧品及び外用剤への応用も可能である。

また、安全性の面から、添加成分としての防腐剤を無配合の製品にも応用できる。従来、1, 3-ブチレングリコール、3-メチル-1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ペンタンジオール、プロピレングリコール、1, 2-ヘキサジオールのいずれか1つかあるいは2つ以上の組み合わせを含有する場合や、エチレンオキサイド系の界面活性剤で調製する場合、微細エマルジョンによる透明な組成物を得ても、それらを高濃度、例えば15~25重量%配合すると、経時で白濁してしまうという問題を抱えていたが、本発明によれば、それらを配合した場合であっても、乳化安定な透明化粧品及び外用剤が得られる。

## 45

## 請求の範囲

1. 次の成分 (A)、(B)、及び (C) を必須成分として含む乳化化粧品及び外用剤。

(A) 親水性界面活性剤として、HLB値が13以上であり、ポリグリセリンの平均重合度が8～12、5量体及び6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、

(B) 親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンの平均重合度が2～12、4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、平均重合度を $n$ としたとき ( $n$ は2以上)、 $(2/3)n$ 個 ( $(2/3)n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)n$ を超える最小の自然数) の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の直鎖アルキル基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、

(C) 炭素数16～22の飽和直鎖アルコール及び/又は炭素数16～22の直鎖モノアルキルグリセリルエーテル。

2. 次の成分 (D)、(E)、(F)、及び (G) を必須成分として含み、エマルションの平均粒子径が100nm以下である透明乳化化粧品及び外用剤。

(D) 親水性界面活性剤として、HLB値が13以上であり、ポリグリセリンが、平均重合度が8～12であり、且つ、5量体と6量体の合計含有量が50重量%以上であり、4量体以下の合計含有量が20重量%未満であり、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、

(E) 親油性界面活性剤として、HLB値が5～11であり、ポリグリセリンが、平均重合度が2～12であり、且つ4量体以下の合計含有量が20重量%以上であり、且つ平均重合度を $n$ としたとき ( $n$ は2以上)、 $(2/3)n$ 個 ( $(2/3)n$ が自然数にならない場合は、 $(2/3)n$ を超える最小の自然数) の成分を少なくともそれぞれ5重量%以上含有し、さらに、脂肪酸残基が炭素数14～22の炭化水素基であるポリグリセリン脂肪酸エステル、

(F) レシチン、

(G) 油性成分。

3. (A) を構成するポリグリセリンが、5量体と6量体との合計で70重量%以上含有されたポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

4. (D) を構成するポリグリセリンが、5量体と6量体との合計で70重量%以上含有されたポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

5. (A) を構成するポリグリセリンが、4量体以下の合計で10重量%以下含有したポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

6. (D) を構成するポリグリセリンが、4量体以下の合計で10重量%以下含有したポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

7. (B) を構成するポリグリセリンの平均重合度が6～12のポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

8. (E) を構成するポリグリセリンの平均重合度が6～12のポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

9. (B) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(1/2)^n$  個 ( $(1/2)^n$  が自然数にならない場合は、 $(1/2)^n$  を超える最小の自

## 47

然数) 以上の成分をそれぞれ8重量%以上含有するポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の乳化化粧品及び外用剤。

10. (E) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(1/2)^n$  個 ( $(1/2)^n$  が自然数にならない場合は、 $(1/2)^n$  を超える最小の自然数) 以上の成分をそれぞれ8重量%以上含有するポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

11. (B) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(1/3)^n$  個 ( $(1/3)^n$  が自然数にならない場合は、 $(1/3)^n$  を超える最小の自然数) 以上の成分をそれぞれ10重量%以上含有するポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の乳化化粧品及び外用剤。

12. (E) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(1/3)^n$  個 ( $(1/3)^n$  が自然数にならない場合は、 $(1/3)^n$  を超える最小の自然数) 以上の成分をそれぞれ10重量%以上含有するポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

13. (B) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(n-1)$  個の成分を、それぞれ3重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

14. (E) を構成するポリグリセリンの平均重合度を  $n$  としたとき、 $(n-1)$  個の成分を、それぞれ3重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第2項記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

15. (B) を構成するポリグリセリン中、最も多い成分が50重量%以下であるポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の乳化化粧品及び外用剤。

16. (E) を構成するポリグリセリン中、最も多い成分が50重量%以下であるポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

17. (B) を構成するポリグリセリン中、最も多い成分が30重量%以下であるポリグリセリンの脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の乳化化粧品及び外用剤。

18. (E) を構成するポリグリセリン中、最も多い成分が30重量%以下であるポリグリセリンの脂肪酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

19. レシチンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

20. ステロールエステルの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

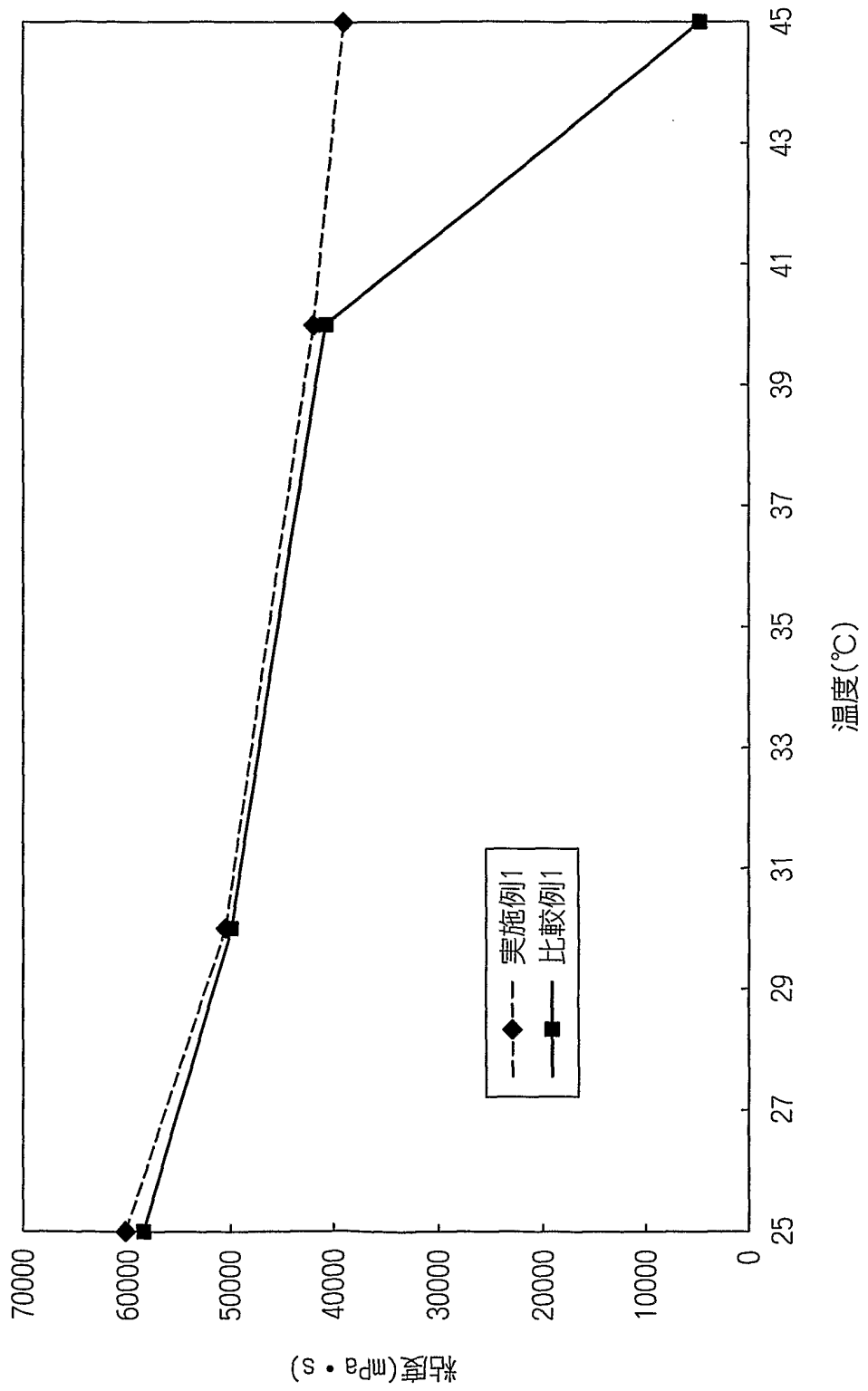
21. 油性成分を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の乳化化粧品及び外用剤。

22. (F) が、ホスファチジルコリン濃度が50重量%以上であり、且つホスファチジルイノシトール濃度が3重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧品及び外用剤。

23. 1. 3-ブチレングリコール、3-メチル-1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ペンタンジオール、プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールのいずれか1つあるいは2つ以上の組み合わせを15~25重量%含有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧料及び外用剤。

24. (G) が、脂肪酸残基の炭素数が14~22の高級脂肪酸ステロールエステルの1種または2種以上であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の透明乳化化粧料及び外用剤。

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/03203
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/42, 7/48, 9/107, 47/34, 47/16, 47/28, 47/24, 47/10, A61P17/16

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<sup>7</sup> A61K7/00-50, 9/107, 47/00-48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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.
A	JP 2000-308820 A (Mitsubishi- Kagaku Foods Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), (Family: none)	1-24
A	JP 7-132222 A (Lion Corp.), 23 May, 1995 (23.05.95), (Family: none)	1-24
A	JP 8-16047 B2 (Shiseido Co., Ltd.), 21 February, 1996 (21.02.96), (Family: none)	1-24
A	JP 2849339 B2 (The Proctor and Gamble Co.), 06 November, 1998 (06.11.98), (Family: none)	1-24

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

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 05 June, 2002 (05.06.02)	Date of mailing of the international search report 18 June, 2002 (18.06.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/03203

## 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 8-143513 A (Taiyo Kagaku Co., Ltd.), 04 June, 1996 (04.06.96), (Family: none)	1-24
A	JP 7-100355 A (Taiyo Kagaku Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18.04.95), (Family: none)	1-24

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/42, 7/48, 9/107, 47/34, 47/16, 47/28, 47/24, 47/10, A61P17/16</p>														
<p>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<sup>7</sup> A61K7/00-50, 9/107, 47/00-48</p>														
<p>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</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-308820 A (三菱化学フーズ株式会社) 2000. 11. 07 (ファミリーなし)</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 7-132222 A (ライオン株式会社) 1995. 05. 23 (ファミリーなし)</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 8-16047 B2 (株式会社資生堂) 1996. 02. 21 (ファミリーなし)</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	A	JP 2000-308820 A (三菱化学フーズ株式会社) 2000. 11. 07 (ファミリーなし)	1-24	A	JP 7-132222 A (ライオン株式会社) 1995. 05. 23 (ファミリーなし)	1-24	A	JP 8-16047 B2 (株式会社資生堂) 1996. 02. 21 (ファミリーなし)	1-24
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 請求の範囲の番号												
A	JP 2000-308820 A (三菱化学フーズ株式会社) 2000. 11. 07 (ファミリーなし)	1-24												
A	JP 7-132222 A (ライオン株式会社) 1995. 05. 23 (ファミリーなし)	1-24												
A	JP 8-16047 B2 (株式会社資生堂) 1996. 02. 21 (ファミリーなし)	1-24												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日 05.06.02</p>	<p>国際調査報告の発送日 18.06.02</p>													
<p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  中木 亜希</p>	<p>4 P 9282</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>												

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 請求の範囲の番号
A	JP 2849339 B2 (サ、プロクター、エント、キャンブル、カンパニー) 1998. 11. 06 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 8-143513 A (太陽化学株式会社) 1996. 06. 04 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 7-100355 A (太陽化学株式会社) 1995. 04. 18 (ファミリーなし)	1-24