

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/073928 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/25 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/894 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077474
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 29 日(29.11.2011)
- (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 2010-264781 2010 年 11 月 29 日(29.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 資生堂(SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真弓 聡 (MAYUMI Satoshi) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 田中 香織(TANAKA Kaori) [JP/JP]; 〒5330004 大阪府大阪市東淀川区小松 2 丁目 1 7 番 4 5 号 株式会社資生堂 大阪工場内 Osaka (JP). 小川 克基(OGAWA Katsuki) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岩橋 祐司(IWAHASHI Yuji); 〒2210045 神奈川県横浜市神奈川区神奈川 2-18-16 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LOW-VISCOSITY W/O EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 低粘度W/O乳化組成物

(57) Abstract: Provided is a W/O emulsion composition which contains plate-shaped particles of an organically modified clay mineral and which has a low viscosity and does not suffer from separation even at high temperature. This W/O emulsion composition is characterized by: containing (A) plate-shaped particles of an organically modified clay mineral which have a mean thickness of 0.1μm or less and a mean length of 0.5 to 50μm and (B) a branched-chain silicone which is co-modified with both polyoxyalkylene and alkyl; and having a viscosity of 10,000mPa·s or less. Further, the viscosity stability of the W/O emulsion composition after the lapse of time can be improved by adding (C) a glycerol which is modified with silicone at both terminals.

(57) 要約: 有機変性粘土鉱物板状粒子を用いたW/O乳化組成物において、低粘度でしかも高温での分離のないW/O乳化組成物を提供する。本発明にかかるW/O乳化組成物は、(A)平均厚さが0.1μm以下、平均長径が0.5~50μmの板状粒子である有機変性粘土鉱物と、(B)ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンと、を含有し、粘度が10,000mPa·s以下であることを特徴とする。さらに、(C)両末端シリコーン化グリセリンを配合することにより、経時での粘度安定性が改善される。

WO 2012/073928 A1

明 細 書

発明の名称：低粘度W／O乳化組成物

関連出願

[0001] 本出願は、2010年11月29日付け出願の日本国特許出願2010-264781号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明はW／O乳化組成物、特に高温保存による分離のない低粘度W／O乳化組成物に関する。

背景技術

[0003] W／O乳化組成物は、O／W乳化組成物に比して化粧持ちがよいことから、化粧料、特にファンデーションなどのメイクアップ化粧料や日焼け止め化粧料において汎用されている。

最近では、メイクアップ化粧料や日焼け止め化粧料において、使用感などの点から粘度が低いものが求められることが多い。しかしながら、乳化組成物において粘度を低くすると乳化安定性が低下する傾向がある。

[0004] 特許文献1には、通常平均厚さ2 μ m以上の凝集体である市販の有機変性粘土鉱物を、シリコーン油などの油分中、ビーズミルやペイントシェーカーなどにより機械的剪断力及び／又は衝撃力によって剥離処理することにより、平均厚さ0.1 μ m以下、平均長径が0.5～50 μ mという微細な板状粒子が分散した高分散体を得られること、この有機変性粘土鉱物高分散体に、非イオン性界面活性剤を併用すれば油相が著しく増粘し、乳化安定性に優れたW／O乳化組成物を得られること、さらにCOOH基及び／又はOH基を有する油分を併用すれば乳化安定性を損なわずにW／O乳化組成物の粘度を低下させることができることが記載されている。

[0005] しかしながら、このようなW／O乳化組成物においても、高温で保存した場合に分離を生じることがあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-40720号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は前記背景技術に鑑みなされたものであり、その目的は、上記のような有機変性粘土鉱物板状粒子を用いたW/O乳化組成物において、低粘度で、しかも高温での分離が抑制されたW/O乳化組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を達成するために本発明者等が鋭意検討を行った結果、有機変性粘土鉱物板状粒子を用いたW/O乳化組成物において、特定のシリコーン系界面活性剤を使用すると、高温での分離が特異的に抑制された低粘度W/O乳化組成物が得られることを見出した。また、このようなW/O乳化組成物に粉末を配合した場合には粉末の分散安定性にも優れていることを見出した。また、両末端シリコーン化グリセリンを併用すると経時的な粘度安定性が向上することをも見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明にかかるW/O乳化組成物は、

(A) 平均厚さが0.1 μm 以下、平均長径が0.5～50 μm の板状粒子である有機変性粘土鉱物と、

(B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンと、
を含有し、

粘度が10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする。

また、本発明は、前記W/O乳化組成物において、(B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンがW/O乳化組成物中1.5質量%以上であることを特徴とするW/O乳化組成物を提供する。

[0010] また、本発明は、前記何れかに記載のW/O乳化組成物において、さらに、(C) 両末端シリコーン化グリセリンを含有することを特徴とするW/O

乳化組成物を提供する。

また、本発明は、前記W／O乳化組成物において、（C）両末端シリコーン化グリセリンが、（B）ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンに対して0.5倍質量以上であることを特徴とするW／O乳化組成物を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載のW／O乳化組成物において、油相中にシリコーン油を含有することを特徴とするW／O乳化組成物を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載のW／O乳化組成物において、さらに粉末を含有することを特徴とするW／O乳化組成物を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載のW／O乳化組成物において、前記有機変性粘土鉱物がカチオン性界面活性剤で変性された粘土鉱物であることを特徴とするW／O乳化組成物を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、有機変性粘土鉱物板状粒子を用いたW／O乳化組成物において、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンを用いることにより、高温での乳化安定性に優れた低粘度のW／O乳化組成物を得ることができる。また、W／O乳化組成物に粉末が配合されている場合には、粉末の分散安定性にも優れている。さらに、両末端シリコーン化グリセリンを併用すれば、経時での粘度安定性を向上することができる。

発明を実施するための形態

[0012] （A）有機変性粘土鉱物板状粒子

有機変性粘土鉱物とは、水膨潤性粘土鉱物（例えば、モンモリロナイト、スメクタイト、ヘクトライト、ベントナイトなど）の層間にある交換性カチオンを有機極性化合物や有機カチオン（例えば、第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤）でイオン交換したものである。具体的には、ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト（＝クオタニウム－18ヘクトライト）、ジメチルジステアリルアンモニウムベントナイト（＝クオタニウム－18ベントナイト）、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト

や、ジオクタデシルジメチルアンモニウムモンモリロナイト、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムモンモリロナイト、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムモンモリロナイト等が挙げられる。

[0013] 有機変性粘土鉱物は、例えば「ベントン 38」（＝クオタニウム－18ヘクトライト）、「ベントン 34」（＝クオタニウム－18ベントナイト）、「ベントン 27」（＝ベンジルジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト）（いずれもレオックス社製）、「クレイトーン 40」、「クレイトーン SO」（いずれもサザン・クレイ社製）等として市販されており、商業的に入手可能である。有機変性粘土鉱物は 1 種または 2 種以上を用いることができる。

[0014] 本発明において用いる有機変性粘土鉱物は、平均厚さが 0.1 μm 以下（通常は 0.01～0.1 μm ）、平均長径が 0.5～50 μm の板状粒子である有機変性粘土鉱物を用いる。有機変性粘土鉱物板状粒子は W/O 乳化組成物の乳化粒子の膜壁を形成して、乳化安定化に寄与する。

[0015] このような有機変性粘土鉱物板状粒子は、例えば特許文献 1 に記載の方法により得ることができる。すなわち、市販されている有機変性粘土鉱物は、通常平均厚さが 2 μm 以上の凝集体であるが、油分中、ビーズミルなどにより、機械的剪断力及び／又は衝撃力によって剥離処理することにより、平均厚さが 0.1 μm 以下、平均長径が 0.5～50 μm の有機変性粘土鉱物板状粒子が分散した高分散体（有機変性粘土鉱物板状粒子が単一粒子として独立に存在した油性分散物）を得ることができる。例えば、次のような方法により行うことができる。

[0016] （有機変性粘土鉱物高分散体の調製）

市販の有機変性粘土鉱物（通常は平均厚さ 2 μm 以上である層状構造を有する凝集体である）と油分との混合物に、直径 1mm 程度のガラスビーズ（またはジルコニアビーズなど）を同体積加え、ペイントシェイカー（浅田鉄工株式会社）、ビーズミル（DISPERMAT, VMA-GETZMANN GMBH Verfahrenstechnik）などを用いて機械的剪断力及び／又は衝撃力を加えることにより剥離処理

して薄片化し、平均厚さ0.1 μm 以下、平均長径0.5～50 μm の有機変性粘土鉱物板状粒子の高分散体を得る。

[0017] 有機変性粘土鉱物高分散体に含まれる有機変性粘土鉱物の平均厚さ、平均長径は例えば、以下の測定方法により求められる。

(測定方法)

・平均厚さ

有機変性粘土鉱物高分散体をシリコン油で十分希釈し、希釈液を乾燥したサンプルを走査型電子顕微鏡（S-4500、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて測定する。

・平均長径

有機変性粘土鉱物高分散体をシリコン油で十分希釈し、粒度分布測定機（Microtrac VSR、日機装株式会社製）を用いて測定する。

また前記有機変性粘土鉱物の形状はSEM写真により決定される。

[0018] 一度得られた高分散体は、シリコン油などの油相中において、再度凝集することなく、良好な分散状態を維持することが可能である。凝集体が十分に剥離されずに厚みが大きいままであるとその効果が十分に発揮されない。

なお、上記のような剥離処理は、後述するポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンや両末端シリコン化グリセリンなどの存在下で行うこともできるが、これらの非存在下で行う方が好ましい。

[0019] 高分散体調製の際の有機変性粘土鉱物濃度は特に制限されないが、0.25～35質量%とすることが好適である。配合量が多すぎると剥離処理が困難となることがある。

また、本発明のW/O乳化組成物中、板状粒子構造を有する有機変性粘土鉱物は通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上配合される。少なすぎるとW/O乳化組成物の安定性が不十分となることがある。一方、過剰に配合してもそれに見合った効果の向上は得られず、また粘度が高くなるので、通常、W/O乳化組成物中3質量%以下、好ましくは1.5質量%以下である。

[0020] 有機変性粘土鉱物の剥離処理に用いる油分は、特に限定されない。化粧料や医薬品等に通常配合される油分を1種または2種以上用いることが可能であるが、全体として常温（20℃）で液状の油分であることが好適である。特にシリコン油が好ましく用いられる。

[0021] シリコン油としては、化粧料に一般的に使用されるものであれば特に限定されない。具体的に示すと、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シロキサン等の環状ポリシロキサンの他、特に問題のない限り、3次元網目構造を形成しているシリコン樹脂、シリコンゴム各種ポリシロキサン（アミノ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）等が挙げられる。

本発明において、シリコン油の1種または2種以上を選択して用いることも可能である。

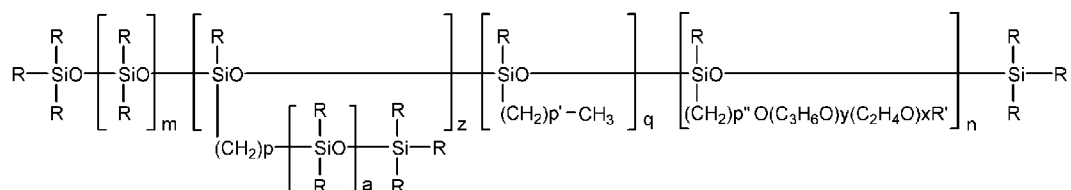
[0022] 本発明の板状粒子構造を有する有機変性粘土鉱物は、特にシリコン油を主成分とする油分中で良好に分散することができ、また、シリコン油を主成分とするW/O乳化組成物においても優れた乳化作用を発揮することができる。また、使用感の点からもシリコン油の配合が好まれる。シリコン油の中でも低粘度シリコン油（例えば、25℃での粘度が20 mPa・s以下、さらには10 mPa・s）が好ましい。

また、シリコン油は油相中50質量%以上、さらには80質量%以上、特に90質量%以上配合されていることが好ましい。

[0023] (B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコン

本発明において用いられるポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンは、オルガノポリシロキサンを主骨格として、側鎖にポリオキシアルキレン基と、炭素数2以上のアルキル基と、オルガノポリシロキサン基を有するものであり、例えば、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。

[0024] 一般式 (I) :



[0025] 一般式 (1) において、R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はフェニル基；
R' は水素又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基；p、p'、p'' はそれぞれ 1
～ 50 の整数；m 及び a はそれぞれ 1 ～ 100 の整数；n、q、x、z はそ
れぞれ 1 ～ 50 の整数；y は 0 ～ 50 の整数である。

[0026] Rは、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

R' は、好ましくは水素である。

p は、好ましくは 1～5、さらに好ましくは 1～3 である。

p' は、好ましくは7~17、さらに好ましくは9~15である。

p'' は、好ましくは1~10、さらに好ましくは2~5である。

mは、好ましくは20~60、さらに好ましくは30~50である。

aは、好ましくは1~20、さらに好ましくは3~12である。

nは、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～4である。

q は、好ましくは 1 ~ 20、さらに好ましくは 10 ~ 15 である。

x は、好ましくは 1 ~ 20、さらに好ましくは 7 ~ 13 である。

z は、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 1 ~ 3 である。

y は、好ましくは $0 \sim 5$ 、さらに好ましくは 0 である。

[0027] 一般式 (1) のポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの好適な例の一つとして、KF-6038 (ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、信越化学工業(株)製)が挙げられる。

「0028」 有機変性粘土鉱物板状粒子と非イオン性界面活性剤とを用いれば乳化安定

性の高いW/O乳化組成物が得られるが、高温保存によって分離を生じることがある。このような高温における分離はポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンにより特異的に抑制される。ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの代わりに、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性直鎖シリコーン、ポリオキシアルキレン変性シリコーンなど他のシリコーン系界面活性剤を用いても、高温保存による液相の分離を抑制することは困難である。

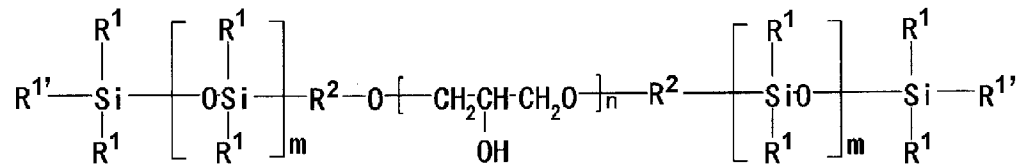
[0029] このような高温での分離は、低粘度のW/O乳化組成物（例えば、10,000 mPa・s以下、通常は500～10,000 mPa・s）で起こりやすい。従って、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンによる効果は、このような低粘度のW/O乳化組成物、特に粘度が5,000 mPa・s以下（通常は500～5,000 mPa・s）の場合に有用である。

[0030] ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンは、W/O乳化組成物中、1.5質量%以上、さらには2質量%以上配合することが好ましい。配合量が少ないと、その効果が十分発揮されないことがある。配合量の上限は特に制限されないが、過剰に配合してもそれに見合った効果の向上は得られないので、好ましくはW/O乳化組成物中5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0031] (C) 両末端シリコーン化グリセリン

本発明において用いる両末端シリコーン化グリセリンは、グリセリン又はポリグリセリンの両末端OH基の水素原子がオルガノポリシロキシル基で置換されたものであり、例えば、下記一般式(11)で示されるものが挙げられる。

[0032] 一般式(11)：



[0033] 一般式 (I) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐アルキル基、もしくはフェニル基であり、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数 2 ～ 11 のアルキレン基であり、 m はそれぞれ独立して 10 ～ 120、 n は 1 ～ 11 である。

両末端シリコン化グリセリンの基本構造は BAB 型トリブロック共重合体である。

[0034] R^1 は、好ましくはメチル基またはフェニル基、さらに好ましくはメチル基である。

$\text{R}^{1'}$ は、好ましくは炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 3 ～ 6 のアルキル基である。

R^2 は、好ましくは炭素数 2 ～ 6、さらに好ましくは 2 ～ 4 のアルキレン基である。

m は、好ましくはそれぞれ独立して 40 ～ 80、さらに好ましくは 50 ～ 70 である。

n は、好ましくは 1 ～ 5、さらに好ましくは 2 ～ 4 である。

[0035] 両末端シリコン化グリセリンをポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンと併用すると、経時での粘度安定性が改善される。

両末端シリコン化グリセリンの効果は、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンに対して通常 0.1 倍質量以上、さらには 0.5 倍質量以上の配合で発揮されるが、好ましくは 2 倍質量以上である。一方、過剰に配合してもそれに見合った効果の向上は得られないので、両末端シリコン化グリセリンは、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンに対して、通常 5 倍質量以下、好ましくは 3 倍質量以下である。

[0036] W/O 乳化組成物

本発明にかかるW／O型乳化組成物において、水相としては、水および水溶性成分が配合される。

一方、油相には、前記有機変性粘土鉱物板状粒子（あるいはその高分散体）と、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンとが配合され、さらには、両末端シリコーン化グリセリンやその他油性成分が配合できる。

[0037] W／O型乳化組成物において、水相：油相の比率は1：0.5～1：1.5、さらには1：1～1：1.3であることが好ましい。水相：油相の比率が上記範囲から外れると、低粘度W／O乳化組成物を調製することが困難となる場合がある。

[0038] 本発明のW／O乳化組成物は、常法により製造できる。例えば、前記有機変性粘土鉱物高分散体及びポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーン、さらには両末端シリコーン化グリセリンを含む油相に水相を添加して乳化することにより得られる。顔料や球状粉末、無機紫外線防御剤などの粉末成分を配合する場合も常法により配合され、例えば、油相あるいは水相に予め粉末を分散させてから乳化すればよい。有機変性粘土鉱物板状粒子とポリオキシアルキレン・アルキル変性分岐鎖シリコーンとを配合した本発明のW／O乳化組成物は粉末の分散安定性にも優れており、粉末の凝集や沈殿などによる色じまを生じない。粉末の配合量は特に制限されないが、通常、W／O乳化組成物中0.01～50質量%配合され、好ましくは1～40質量%、さらに好ましくは5～30質量%である。

[0039] 本発明にかかるW／O型乳化組成物には、医薬品、医薬部外品、化粧品などに一般的に使用されるその他の成分を本発明の効果が損なわれない範囲で必要に応じて適宜配合することも可能である。

例えば、油分、薬剤、各種界面活性剤、無機粉末、有機粉末、顔料、色素、保湿剤、美白剤、紫外線防止剤、増粘剤、金属封鎖剤、各種水溶性高分子、pH調整剤、酸化防止剤、防腐剤等が挙げられる。粉末成分としては、疎水化処理や親水化処理されたものを用いることもできる。

[0040] 本発明において、油分としてはシリコン油が好適であるが、その他の油分を配合することも可能である。

その他の油分としては、例えば、炭化水素油、エステル油、植物性油脂、動物性油脂、高級アルコール、高級脂肪酸等が挙げられる。なお、これら油分は、シリコン油に溶解して全体として常温（20℃）で均一な液状となることが好ましい。

[0041] 炭化水素油としては、流動パラフィン、パラフィン、スクワラン、スクワレン、オゾケライト、プリスタン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

[0042] エステル油としては、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、1,2-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、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、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリン、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル

、ミリスチン酸 2-ヘキシルデシル、パルミチン酸 2-ヘキシルデシル、アジピン酸 2-ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸 2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチル等が挙げられる。

[0043] 植物性油脂としては、アボガド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、落花生油、アーモンド油、大豆油、茶実油、ホホバ油、胚芽油等が挙げられる。

動物性油脂としては、タートル油、卵黄油、ミンク油等が挙げられる。

高級アルコールとしては、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、デシルテトラデカノール、ホホバアルコール、セチルアルコール、ミリスチルアルコール等が、高級脂肪酸としては、オレイン酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

[0044] 本発明にかかる W/O 乳化組成物は、肌や毛髪に適用される皮膚外用剤として好適に用いることができ、例えば、乳液、クリーム、洗浄料、パック、マッサージ用化粧料などのスキンケア化粧料；ファンデーション、口紅、頬紅、アイライナー、アイシャドウなどのメイクアップ化粧料；サンスクリーン化粧料；ヘアトリートメントや整髪料などの毛髪化粧料などが挙げられる。特に、本発明の W/O 乳化組成物は、粉末の分散安定性にも優れているので、ファンデーションなどのメイクアップ化粧料やサンスクリーン化粧料など粉末が配合される化粧料に好適である。

実施例

[0045] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。配合量は特に記載のない限り質量%である。試験例で用いた試験方法は次の通り。

[0046] (粘度)

30℃の恒温槽で1時間静置した後に、単一円筒型回転粘度計（芝浦システム株式会社）を用いて12rpmの条件で測定した（ローターNo. 3またはNo. 4）。

[0047] (外観)

試料を各条件で保存し、外観変化を下記の評価基準に従い、目視によって評価した。

○：液相の分離が見られない。

△：液相の分離が若干認められる。

×：液相の分離が認められる。

[0048] (ローリング試験)

ローリング試験により、粉末の分散安定性を調べた。50 ml のスクリー管（直径 3 cm）に試料を約 30 ml 入れて閉栓し、20℃で 45 rpm の回転速度で 4 時間回転させてローリング試験を行い、肉眼観察により下記の基準で粉体の分散性を評価した。

○：色じま（黄色スジや赤色ムラ）が認められない。

△：色じま（黄色スジや赤色ムラ）がわずかに認められる。

×：色じま（黄色スジや赤色ムラ）が認められる。

[0049] 試験例 1 ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの効果

下記表 1 の処方で、粘度が約 3,000～7,000 mPa・s の W/O 乳化組成物を調製した。

表 1 からわかるように、有機変性粘土鉱物板状粒子とともにポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンを用いた場合には、高温保存による分離を生じなかった（試料 1）。また、粉末の分散安定性にも優れていた。

これに対して、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの代わりに、他のシリコーン系非イオン性界面活性剤を用いた場合には、高温保存で分離を生じてしまった（試料 a～c）。また、粉末の分散安定性に劣る場合もあった。

このことから、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンは高温での乳化安定性を特異的に改善することが示唆された。

[0050]

[表1]

	試料			
	a	b	c	1
デカメチルシクロペンタシロキサン	24.5	23	24.5	25.1
ジメチルホリシロキサン(6mPa・s)	3	3	3	3
有機変性粘土鉱物 10%高分散体	10	10	10	10
POA・アルキル共変性分岐鎖シリコン*1	—	—	—	1.5
両末端シリコン化グリセリン*2	—	1.5	—	0.2
POA 変性直鎖シリコン*3	2	2	—	—
POA・アルキル共変性直鎖シリコン*4	—	—	2	—
セスキイソステアリン酸ソルビタン	1	1	1	—
オクチルメキシシナメート	2	2	2	2
微粒子酸化チタン	3	3	3	3
着色顔料	8.17	8.17	8.17	8.17
球状粉末	7.83	7.83	7.83	7.83
水	27	27	27	27.7
保湿剤	10	10	10	10
L-グルタミン酸 Na	1	1	1	1
防腐剤	0.5	0.5	0.5	0.5
合計	100	100	100	100
粘度(製造当日、mPa・s)	5300	3600	5800	6100
粘度(60°C×1W 保存後、mPa・s)	5200	4000	6300	6150
外観(60°C×1W 保存後)	×	×	×	○
ローリング試験(製造翌日)	○	○	×	○

*1: 信越化学工業(株)製 KF-6038(ラウリル PEG-9 ホリジメチルシロキシエチルジメチコン)

*2: 信越化学工業(株)製 KF-6109(ビスフチルジメチコンホリグリセリル-3)

*3: 信越化学工業(株)製 KF-6107(PEG-10 ジメチコン)

*4: 独 Goldschmit社製 ABIL EM 90(メチルホリシロキサン・セチルメチルホリシロキサン・ホリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルホリシロキサン共重合体)

[0051] (製法)

市販の有機変性ヘクトライト（ベントン 38 VCG、エレメンティススペシャリティーズ（英）社製）1 質量部及びデカメチルシクロペンタシロキサンシリコン 9 質量部を混合し、ジルコニアビーズ（直径 1 mm）を同体積

加え、ビーズミルを用いて15分間処理して有機変性粘土鉱物10%高分散体（平均厚さ0.1 μm 以下、平均長径0.5～50 μm の有機変性粘土鉱物板状粒子が単一粒子として独立に存在した油性分散物）を得た。これに油性成分を添加してディスパーで均一に混合し、油相を得た。さらに粉末を添加して均一に混合分散した油相に、水相を徐添しながらディスパーで乳化して、W/O乳化組成物を得た。

[0052] 試験例2 ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの配合量

さらに、下記表2のように、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの配合量を変えて同様に試験を行った。

その結果、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンの配合量が少なすぎると高温保存での分離抑制効果や粉末の分散安定化効果が不十分な場合があった。

従って、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンは、W/O乳化組成物中1.5質量%以上、さらには2質量%以上配合することが好適である。

[0053]

[表2]

	試料		
	2	1	3
デカメチルシクロペンタシロキサン	28.5	25.1	19.9
ジメチルポリシロキサン(6mPa・s)	3	3	3
有機変性粘土 鉱物 10%高分散体	10	10	10
POA・アルキル共変性分岐鎖シリコン*1	1	1.5	3
両末端シリコン化グリセリン*2	0.2	0.2	0.2
オクチルオキシシナメート	2	2	2
微粒子酸化チタン	3	3	3
着色顔料	8.17	8.17	8.17
球状粉末	7.83	7.83	7.83
水	24.8	27.7	31.4
保湿剤	10	10	10
L-グルタミン酸 Na	1	1	1
防腐剤	0.5	0.5	0.5
合計	100	100	100
粘度(製造当日、mPa・s)	7500	6100	3050
粘度(60°C×1W 保存後、mPa・s)	4950	6150	5950
外観(60°C×1W 保存後)	△	○	○
ローリング試験(製造翌日)	△	○	○

[0054] 試験例 3 両末端シリコン化グリセリンの効果

下記表 3 の組成で同様に W/O 乳化組成物を調製した。

表 3 からわかるように、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンのみでは、室温で長期に保存すると粘度が顕著に低下することがあるが、両末端シリコン化グリセリンを併用することでこのような粘度低下が抑制された。両末端シリコン化グリセリンの配合による効果は、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコンに対して 0.5 倍質量以上、さらには 1 倍質量以上、特に 1.5 倍質量以上で顕著であった。

[0055]

[表3]

	試料						
	4	1	5	6	7	8	9
デカメチルシクロペンタシロキサン	26.4	25.1	23.8	22.3	20.6	21	21.4
ジメチルホリシロキサン(6mPa・s)	3	3	3	3	3	3	3
有機変性粘土鉱物 10%高分散体	10	10	10	10	10	10	10
POA・アルキル共変性分岐鎖シリコン*1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
両末端シリコン化グリセリン*2	0	0.2	0.4	1	1.5	2	3
オクチルメキシシナメート	2	2	2	2	2	2	2
微粒子酸化チタン	3	3	3	3	3	3	3
着色顔料	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17
球状粉末	7.83	7.83	7.83	7.83	7.83	7.83	7.83
水	26.6	27.7	28.8	29.7	30.9	30	28.6
保湿剤	10	10	10	10	10	10	10
L-グルタミン酸 Na	1	1	1	1	1	1	1
防腐剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計	100	100	100	100	100	100	100
粘度(製造当日、mPa・s)	6050	6100	6200	5950	5500	4800	4500
粘度(60°C × 1W 保存後、mPa・s)	6000	6150	6750	6450	6550	6150	5650
粘度(RT × 4W 保存後、mPa・s)	3300	3400	3200	3600	3550	3350	4200
60°C × 1W/製造当日粘度比	0.99	1.01	1.09	1.08	1.19	1.28	1.26
RT × 4W/製造当日粘度比	0.55	0.56	0.52	0.61	0.65	0.70	0.93
外観(60°C × 1W 保存後)	○	○	○	○	○	○	○
外観(RT × 4W 保存後)	○	○	○	○	○	○	○
ローリング試験(製造翌日)	○	○	○	○	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] (A) 平均厚さが0.1 μm 以下、平均長径が0.5～50 μm の板状粒子である有機変性粘土鉱物と、
- (B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンと、
- を含有し、
- 粘度が10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項2] 請求項1記載のW/O乳化組成物において、(B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンがW/O乳化組成物中1.5質量%以上であることを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2記載のW/O乳化組成物において、さらに、(C) 両末端シリコーン化グリセリンを含有することを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項4] 請求項3記載のW/O乳化組成物において、(C) 両末端シリコーン化グリセリンが、(B) ポリオキシアルキレン・アルキル共変性分岐鎖シリコーンに対して0.5倍質量以上であることを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のW/O乳化組成物において、油相中にシリコーン油を含有することを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載のW/O乳化組成物において、さらに粉末を含有することを特徴とするW/O乳化組成物。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載のW/O乳化組成物において、前記有機変性粘土鉱物がカチオン性界面活性剤で変性された粘土鉱物であることを特徴とするW/O乳化組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/25(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/25, A61K8/06, A61K8/891, A61K8/894

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-196896 A (Shiseido Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0023], [0028], [0036] to [0044], [0062], [0070]; example 1 & US 2010/0291011 A1 & EP 2243465 A1	1, 5-7 2-7
Y	JP 2009-040720 A (Shiseido Co., Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims 1 to 12; paragraphs [0006], [0032] to [0043] (Family: none)	2-7
Y	JP 2007-008915 A (Shiseido Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims 1 to 5; paragraphs [0045] to [0049] & US 2010/0004201 A1 & EP 1847262 A1	3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2012 (03.02.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077474

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 2007-217393 A (Shiseido Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1 to 8; paragraph [0036] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. A61K8/25(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. A61K8/25, A61K8/06, A61K8/891, A61K8/894

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-196896 A（株式会社資生堂）2009.09.03, 【請求項1】－【請求項6】, 【0023】, 【0028】, 【0036】－【0044】, 【0062】, 【0070】, 実施例1 & US 2010/0291011 A1 & EP 2243465 A1	1, 5－7
Y		2－7
Y	JP 2009-040720 A（株式会社資生堂）2009.02.26, 【請求項1】－【請求項12】, 【0006】, 【0032】－【0043】（ファミリーなし）	2－7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 0 3 . 0 2 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 1 4 . 0 2 . 2 0 1 2
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大島 忠宏 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-008915 A (株式会社資生堂) 2007.01.18, 【請求項1】－ 【請求項5】, 【0045】－【0049】 & US 2010/0004201 A1 & EP 1847262 A1	3－7
A	JP 2007-217393 A (株式会社資生堂) 2007.08.30, 【請求項1】－ 【請求項8】, 【0036】 (ファミリーなし)	1－7