

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



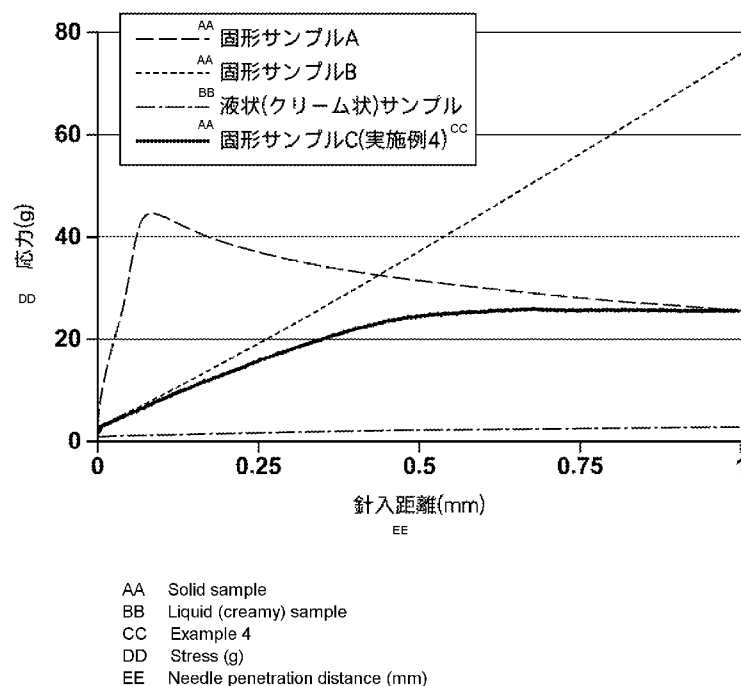
(10) 国際公開番号

WO 2017/188420 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/02 (2006.01) A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61Q 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016871
- (22) 国際出願日: 2017年4月27日(27.04.2017)
- (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 2016-090763 2016年4月28日(28.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5-5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久保田 俊(KUBOTA, Shun); 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 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: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル7階 柳田国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: OIL-IN-WATER SOLID COSMETIC

(54) 発明の名称: 水中油型固形化粧料



(57) Abstract: [Problem] To provide an oil-in-water solid cosmetic that enables an oil-in-water formulation to harden into a stable solid form while maintaining resilience imparted by a thickening agent, and that has a desired elastic feel, is easy to scoop with a finger, and imparts superbly fresh feel on use. [Solution] This oil-in-water solid cosmetic comprises: 0.1-5 mass% of a hydrophobic modified polyether urethane (a); 0.01-5 mass% of a hydrophilic platy powder (b); a hydrophobic powder (c); an oil content (d); and water (e).

[続葉有]

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】水中油型製剤において、増粘剤による弾力性を維持したまま、安定な固形状に固めることができ、所望の弾力感を有し、指どれがよく、かつみずみずしい使用感に優れた水中油型固形化粧料を提供する。【解決手段】（a）疎水変性ポリエーテルウレタンを0.1～5質量％と、（b）親水性板状粉末を0.01～5質量％と、（c）疎水性粉末と、（d）油分と、（e）水とを含む水中油型固形化粧料。

明 細 書

発明の名称：水中油型固形化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型固形化粧料に関するものであり、さらに詳しくは、弾力感を有し、指どれがよく、かつみずみずしさに優れた水中油型固形化粧料に関する。

背景技術

[0002] 近年、弾力感のある触り心地の固形化粧料が注目され、人気を集めている。例えば、油性成分にエラストマー粉末を配合することにより弾力性をもたらしたチークやアイシャドウ等が知られている。しかしながら、従来のそのような弾力感のある固形化粧料はいずれも油性タイプであり、使用感触としては油っぽい使用感となり、みずみずしさに欠け、また機能面としては化粧もちが悪いという問題があった。

[0003] 一方で、水系を寒天やゼラチン等で固化した水中油型化粧料は、みずみずしく、清涼感が高いとして注目されているが、そのような寒天等で水系を固化した化粧料は、ほとんどがゲル状のものであり、さらに固めようとすると、手でうまくとることができなくなり、また望ましい弾力感をもたらすことはできなかった。特許文献1には、寒天及び／またはゼラチンと、特定の分子量を有するポリエチレングリコールと、油剤、及び水とを含有する水中油型固形化粧料が開示されているが、所望の弾力感をもたらすものではなかった。

[0004] また、疎水変性ポリウレタンのような会合性増粘剤を配合した皮膚化粧料は独特の弾力感を有するため、美容液などに活用されている。例えば、特許文献2～4には、疎水変性ポリエーテルウレタンを増粘剤として用いた水中油型乳化化粧料が開示されている。しかしながら、それらはいずれも液状またはゲル状であり、弾力感を維持したまま固形状にすることは困難であった。疎水性ポリエーテルウレタンを含む乳化化粧料を粉末やゲル化剤で固めよう

とすると、指や塗布具などでも取りにくくなるほど劈開性が失われ、固まってしまうという問題があった。

[0005] 水系化粧料において、指どれの良い状態で固形（バーム）状に成形でき、かつ触ったときの弾力感を感じられる水系固形化粧料の開発が強く望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-95862号公報

特許文献2：国際公開第2008/018541号

特許文献3：特開2011-20966号公報

特許文献4：特開2011-231061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、水系において弾力性を維持したまま固形状に固めることができ、使用感触として、所望の弾力感があり、指どれがよく、かつみずみずしい使用感に優れ、機能面として化粧もちに優れる水中油型固形化粧料を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、会合増粘剤である疎水変性ポリエーテルウレタンを含む水中油型製剤において、疎水性粉末に加えて、親水性の板状粉末を配合することにより、その弾力性を維持したまま固形状に固めることができ、ぷよぷよした弾力感を有し、指で簡単に与えることができ、さらに皮膚に塗布したときにみずみずしさを実感できる水系固形化粧料を作成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の水中油型固形化粧料は、

（a）下記式（1）で表される疎水変性ポリエーテルウレタンを0.1～5質量％と、

- (b) 親水性板状粉末を 0.01～5 質量%と、
- (c) 疎水性粉末と、
- (d) 油分と、
- (e) 水と

を含むことを特徴とする：



式 (I) 中、 R_1 、 R_2 および R_4 は、それぞれ独立に炭素原子数 2～4 の炭化水素基を示し； R_3 はウレタン結合を有していてもよい炭素原子数 1～10 の炭化水素基を示し； R_5 は炭素原子数 8～36 の炭化水素基を示し； m は 2 以上の数であり； h は 1 以上の数であり； k は 1～500 の数であり； n は 1～200 の数である。水相（外層）中に含まれる劈開（へきかい）性のよい板状の親水性粉末が、疎水性粉末を含む油相（内層）を、疎水変性ポリエーテルウレタンを介して “つなぐ” ことにより、離水を防ぎ、弾力性を保持したまま固形状で安定に維持することができ、さらに手で取る際のわずかな応力で接合がはずれるため指どれが良く、また肌上での広がりがよくみずみずしい感触を実感させることができる。

[0010] 親水性板状粉末は、好ましくは、10～100 の平均アスペクト比を有し、より好ましくは 20～100 の平均アスペクト比を有し、さらに好ましくは 40～100 の平均アスペクト比を有する。より高いアスペクト比を有する親水性板状粉末を用いることにより、手で取ったときに “つなぎ” 構造が解かれやすくなり、指どれがよく、かつみずみずしさを実感しやすくなる。平均アスペクト比が 10 未満では指どれが悪くなる傾向があり、また 100 を超えると安定性が悪くなる場合がある。

[0011] 疎水変性ポリエーテルウレタンは、限定はされないが、弾力性の観点から、(PEG-240/デシルテトラデセス-20/HDI) コポリマーを本発明において好ましく用いることができる。

[0012] 本発明の水中油型固形化粧料は、限定はされないが、固形（バーム）状に成形することができ、例えばメーキャップ化粧料として使用することができる。

。

発明の効果

[0013] 本発明の水中油型固形化粧料は、弾力感のある独特な触り心地を有し、かつ指どれがよく、さらに広がりのよいみずみずしい使用感触をもたらすことができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]各サンプルについて針入距離と応力の関係を示すグラフ：固形サンプルA（—）；固形サンプルB（----）；液状（クリーム状）サンプル（---）；固形サンプルC（実施例4）（—）

[図1B]図1Aに示した液状（クリーム状）サンプルの縦軸のスケールを拡大したグラフ

[図2]針入距離と応力の関係を測定した後の各サンプルの測定面の写真：上段（固形サンプルA）；中段（固形サンプルB）；下段（固形サンプルC）

[図3]硬度の異なる3種類の本発明品について針入距離と応力の関係を示すグラフ：実施例4（—）；実施例6（----）；実施例7（---）

発明を実施するための形態

[0015] <（a）疎水変性ポリエーテルウレタン>

本発明において（a）成分として用いられる疎水変性ポリエーテルウレタンは、下記式（1）で表される：



このコポリマーは会合性増粘剤である。会合性増粘剤は、親水基部を骨格とし、末端に疎水性部分をもつコポリマーであり、水性媒体中でコポリマーの疎水性部分同士が会合し、親水部がループ状、ブリッジ状をなし、増粘作用を示す。

[0016] 上記式（1）中、 R_1 、 R_2 および R_4 は、それぞれ独立に炭素原子数2～4の炭化水素基を示す。好ましくは炭素原子数2～4のアルキレン基である。

[0017] R_3 はウレタン結合を有していてもよい炭素原子数1～10の炭化水素基を示し、好ましくは炭素原子数1～10のアルキレン基である。

[0018] R_5 は炭素原子数8～36、好ましくは12～24の炭化水素基を示し、より好ましくは12～24の、直鎖、分岐または2級のアシル基を示す。

[0019] m は2以上の数である。好ましくは2である。

[0020] h は1以上の数である。好ましくは1である。

[0021] k は1～500の数である。好ましくは100～300の数である。

[0022] n は1～200の数である。好ましくは10～100の数である。

[0023] 上記式(1)で表される疎水変性ポリエーテルウレタンは、例えば、 $R_1 - [(O - R_2)_k - OH]_m$ (ここで、 R_1 、 R_2 、 k 、 m は上記で定義したとおり)で表される1種または2種以上のポリエーテルポリオールと、 $R_3 - (NCO)_{h+1}$ (ここで、 R_3 、 h は上記で定義したとおり)で表される1種または2種以上のポリイソシアネートと、 $HO - (R_4 - O)_n - R_5$ (ここで、 R_4 、 R_5 、 n は上記で定義したとおり)で表される1種または2種以上のポリエーテルモノアルコールとを反応させることにより得る方法が好適例として挙げられる。この場合、式(1)中の $R_1 \sim R_5$ は、用いる $R_1 - [(O - R_2)_k - OH]_m$ 、 $R_3 - (NCO)_{h+1}$ 、 $HO - (R_4 - O)_n - R_5$ により決定される。上記3者の仕込み比は、特に限定されるものでないが、ポリエーテルポリオールおよびポリエーテルモノアルコール由来の水酸基と、ポリイソシアネート由来のイソシアネート基の比が、 $NCO/OH = 0.8 : 1 \sim 1.4 : 1$ であるのが好ましい。式(1)で表される疎水変性ポリエーテルウレタンの製造方法の詳細は、例えば、国際公開第2008/018541号、特開2011-20966号等の開示されている。

[0024] 或いは、疎水変性ポリエーテルウレタンは、市販品を用いることが可能であり、市販品の例としては、例えば、アデカノールUH140S、同UH-420、同UH-438、同UH-750、同GT-700 (以上、ADEKA社製)、Serad-FX1100、同FX1010、同1035 (以上、HULS社製)、Rheolate205、同208、同204、同225、同278、同244 (以上、Rheox社製)、DW1206F、同1206J、同1206G (以上、Rohm&Haas社製)、Dapral

ーT212 (Akzo社製)、Borchigel-LW44、同L75N
(以上、Borchers社製)等が挙げられる。

[0025] 特に好ましい(a)成分としては、(PEG-240/デシルテトラデセス-20/HDI)コポリマー(上記式(1)に示すコポリマーであって、 R_1 、 R_2 、 R_4 がそれぞれエチレン基、 R_3 =ヘキサメチレン基、 R_5 =2-ドデシルドデシル基、 $h=1$ 、 $m=2$ 、 $k=120$ 、 $n=20$)が挙げられる。当該コポリマーは、商品名「アデカノールGT-700」としてADEKAから市販されている。

[0026] (a)成分の配合量は、化粧料の全量に対して、0.1~5質量%であり、好ましくは0.2~3質量%である。0.1質量%未満では十分な弾力感を実現できず、一方、5質量%超では、粘度が高くなりすぎ製造の作業効率が低下したり、べたつきの抑制が難しくなる傾向があるので好ましくない。

[0027] <(b)親水性板状粉末>

本発明において、親水性板状粉末(成分(b))は、外相(水相)に配合されて疎水性粉末を含む油相(内層)をつなぐ“つなぎ”として働く。劈開(へきかい)性のよい板状の親水性粉末で“つなぎ”ことにより、弾力性を保持したまま、容器成形可能な固形状で安定に維持することができ、さらに手取る際のわずかな応力で接合がはずれるため指どれが良く、また肌上での広がりがよくみずみずしい感触を実感させることができる。本発明において使用される親水性板状粉は、化粧料に通常使用されている親水性の板状(薄片状)粉末であれば特に限られない。板状粉末とはアスペクト比(平均粒径/平均厚み)が1より大きい、例えば少なくとも5以上であることで球状粉末とは区別される。本発明における板状粉末は、板状(薄片状)であればアスペクト比は特に限定されないが、好ましくは、親水性板状粉末は10~100の平均アスペクト比を有し、より好ましくは20~100の平均アスペクト比を有し、さらに好ましくは40~100の平均アスペクト比を有する。平均アスペクト比が10未満では指どれがよくない傾向があり、また100を超えると安定な製剤が得られない場合がある。また、粒径は特に限定さ

れないが、指どれしやすさの観点から、平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である板状粉末が好ましく用いられる。

[0028] 具体的には、マイカ、セリサイト、タルク、カオリン、アルミナ、硫酸バリウム、窒化ホウ素、N-アシル化リジン、合成金雲母、合成マイカ、合成タルク、酸化亜鉛、シリカ、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等の板状粉末が挙げられ、これらの1種又は2種以上が選択して用いられる。本発明における親水性板状粉末は、表面処理されているものでも表面処理がされていないものでもよい。例えば、トピー工業株式会社により合成マイカPDM-5L、PDM-7L、PDM-9L、PDM-10L、PDM-20L、ST(HS)、ヘリオスの商標名で市販されている合成マイカ、株式会社山口雲母工業所によりフィットパウダーFK-300S、FK-500S、マイカパウダーY-1800、Y-2300、Y-2400、Y-3000、マイカパウダーSA-310、SA-350、マイカパウダーNCC-322、NCF-322、NCR-300、及びマイカパウダーFA-450の商標名で市販されている製品、及び三信鉱工(株)により販売されている製品セリサイトFSE等を好ましく用いることができる。

[0029] 本発明の水中油型固形化粧料における親水性板状粉末の配合量は、 $0.01 \sim 5$ 質量%であり、好ましくは $0.01 \sim 2.5$ 質量%、より好ましくは $0.05 \sim 1$ 質量%である。配合量が 0.01 質量%未満では、離水しやすく不安定になる場合があり、また 5 質量%を越えて配合すると粉末によるかさつきを感じるようになるため好ましくない。

[0030] <(c) 疎水性粉末>

本発明において成分(c)として用いられる疎水性粉末は、粉末自体が疎水性のもののみならず、親水性粉末等であっても粉末表面を疎水化処理した疎水化処理粉末も含む。疎水性粉末は撥水性が強く、水や汗に強く、化粧くずれが最も起きにくいため効果の持続性に優れる。本発明は、肌に塗布する際の負荷により親水性板状粉末によるつながりがはずれて外層(水相)が軟らかく広がってみずみずしさをもたらすとともに、内層(油相)の疎水性粉末

が肌にうまく付着して化粧効果をもたらすことができる。

[0031] 疎水性粉末としては、具体的には、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四フッ化エチレン粉末、セルロース粉末などの有機粉末や、トリメチルシルセスキオキサン粉末などのシリコン粉末等が例示される。

[0032] 疎水化処理粉末の粉末成分としては、例えばタルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素等の無機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料； γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次二酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンゴバイオレット、バルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；雲母チタン、酸化鉄被覆雲母チタン、カルミン被覆雲母チタン、カルミン・コンジョウ被覆雲母チタン、酸化鉄・カルミン処理雲母チタン、コンジョウ処理雲母チタン、酸化鉄・コンジョウ処理雲母チタン、酸化クロム処理雲母チタン、黒酸化チタン処理雲母チタン、アクリル樹脂被覆アルミニウム末、酸化チタン被覆マイカ、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、着色酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等のパール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料等が挙げられる。本発明ではこれら粉末成分を疎水化処理したものが用いられる。

- [0033] 疎水化処理方法としては、撥水性を付与できる方法であればいかなるものでもよく、その方法は問わないが、例えば気相法、液相法、オートクレーブ法、メカノケミカル法等、通常の表面処理方法を用いることができる。
- [0034] 例えば疎水化処理剤を原料粉末に添加して処理を行う場合、適当な溶媒（ジクロルメタン、クロロホルム、ヘキサン、エタノール、キシレン、揮発性シリコン等）に希釈して添加してもよく、あるいは直接添加してもよい。粉末と処理剤の混合攪拌には、ボールミル、ホジャーサイトボールミル、振動ボールミル、アトライター、ポットミル、ロッドミル、パンミル、ホモミキサー、ホモディスパー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等も使用することができる。この他にも、粉末表面の活性を利用し、気相反応により 100℃以下の低温で環状オルガノシロキサンを粉末表面上で重合させる方法（特公平 1-54380 号）や、前記方法の後に表面のシリコンポリマーの Si-H 部分にグリセロールモノアリルエーテル等のペンダント基を付加させる方法（特公平 1-54381 号）等も用いることができる。
- [0035] 疎水化処理剤としては、特に限定されるものではないが、脂肪酸デキストリン処理粉末、トリメチルシロキシ珪酸処理粉末、フッ素変性トリメチルシロキシ珪酸処理粉末、メチルフェニルシロキシ珪酸処理粉末、フッ素変性メチルフェニルシロキシ珪酸処理粉末、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の低粘度～高粘度油状ポリシロキサン処理粉末、ガム状ポリシロキサン処理粉末、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理粉末、フッ素変性メチルヒドロジェンポリシロキサン処理粉末、メチルトリクロルシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルアルコキシシラン等の有機シリル化合物あるいはそれらのフッ素置換体による処理粉末、エチルトリクロルシラン、エチルトリアルコキシシラン、プロピルトリクロルシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ヘキシルトリクロルシラン、ヘキシルトリアルコキシシラン、長鎖アルキルトリクロルシラン、長鎖アルキルトリエトキシシラン

等の有機変性シランあるいはそれらのフッ素置換体による処理粉末、アミノ変性ポリシロキサン処理粉末、フッ素変性ポリシロキサン処理粉末、フッ化アルキルリン酸処理粉末等が挙げられる。

[0036] これら疎水性粉末は1種を用いてもよく、あるいは2種以上を用いてもよい。また、一般の化粧品に適用できる疎水性粉末であればよく、上記例示の成分に限定されるものではない。

[0037] 疎水性粉末の配合量は、本発明の水中油型固形化粧料中、好ましくは0.1～40質量%であり、より好ましくは1～30質量%であり、さらに好ましくは5～25質量%である。配合量が少なすぎる場合は化粧効果が低下する場合があります、一方、配合量が多すぎると、粉っぽくなり、また安定性も悪くなりがちである。

[0038] <(d) 油分>

本発明の水中油型固形化粧料において用いられる成分(d)の油分は、疎水性粉末等を取り込んで内層(油層)を構成する。油分としては、通常化粧料に用いられる油分であれば特に限定されず、油脂、ロウ類、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコーン等を用いることができるが、これら例示に限定されるものでない。

[0039] 油脂としては、アボガド油、ツバキ油、月見草油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、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等の液体油脂；カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等の固体油脂などが例示される。

[0040] ロウ類としては、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、

カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテルなどが例示される。

[0041] 炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の油分が例示される。

[0042] 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（ベヘニン）酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、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（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）などが例示される。

[0043] 高級アルコールとしては、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、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール；モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分枝鎖アルコールなどが例示される。

[0044] 合成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、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル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-エチルヘキシル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-エチルヘキシル酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、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、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、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、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-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、セバチン酸ジ-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、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル、クロタミトン ($C_{13}H_{17}NO$) などが例示される。

[0045] シリコーンとしては、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、メチルハイドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン；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、テトラメチルテトラハイドロジェンポリシロキサン等の環状ポリシロキサン；3次元網目構造を形成しているシリコーン樹脂、シリコーンゴムなどが例示される。

[0046] 油分の含有量は、本発明の固形化粧料中、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～30質量%である。油分が3質量%未満では皮膚への付着性が悪い場合があり、また50質量%を超えて油分を配合すると油っぽさが生じやすくなる。

[0047] <(e) 水>

本発明の水中油型固形化粧料における水の含有量は、残余であり、本発明の固形製剤を形成できる限り限定されないが、通常20～80質量%であり、

より好ましくは30～70質量%である。水の含有量がこの範囲であれば、より良好に固形状を保持することができ、みずみずしさや伸び広がり優れた水中油型固形化粧料を作成することができる。

[0048] 本発明の水中油型固形化粧料は、上記成分に加えて、ゲル化能を有する親水性化合物からなるゲルの破碎により得られるマイクロゲルを含んでいてもよい。そのようなマイクロゲルを含有させることにより、より好ましい弾力感をだすことができ、さらに小道具や指等への取れを更に良好にすることができる。

[0049] 本発明では、ゲル化能を有する親水性化合物を水または水性成分に溶解した後、放置冷却して形成したゲルを粉碎してなる平均粒径0.1～1000 μ mのマイクロゲルが好ましく用いられる。このようなマイクロゲル増粘剤は、従来化粧料に用いられてきた増粘多糖類あるいは合成高分子増粘剤と異なり、分子レベルの絡み合いにより増粘効果を発揮するものではなく、ゲルを粉碎したマイクロゲル同士の摩擦により増粘効果を発揮する。したがって、高分子溶液に特徴的な曳糸性は全くみられず、非常にさっぱりとした使用感を実現することができる。また、高分子溶液は配合する薬剤、塩等による影響を受けて粘度低下を起こし、配合が制限される場合があるが、マイクロゲルはそのような心配もない。

[0050] ミクロゲルを形成する上記ゲル化能を有する親水性化合物としては、化粧料、医薬品分野で用いられ得るものであれば特に限定されるものでない。具体的には、ゼラチン、コラーゲン等の親水性タンパク質や、寒天、カドラン、スクレログルカン、シゾフィラン、ジェランガム、アルギン酸、カラギーナン、マンナン、ペクチン、ヒアルロン酸等の親水性多糖類等が例示される。中でも、ゼラチン、寒天、カドラン、ジェランガム、アルギン酸、カラギーナンは、塩やイオンの影響を受け難く、安定なゲルを調製可能であることから特に好ましく用いられる。ゲル化能を有する親水性化合物は1種または2種以上を用いることができる。

[0051] これらゲル化能を有する親水性化合物を用いてマイクロゲルを調製する方法は

特に限定されるものではなく、一般的な方法を用いることができる。例えば、特開2011-231061号公報に開示されている調製方法に従い調製することができる。

[0052] そのようなミクロゲルの配合量は、特に限定されるものではないが、水中油型固形化粧料の全量に対して、好ましくは0.1～2.0質量%であり、さらに好ましくは0.2～2.0質量%である。このような範囲であれば、より好ましい弾力感をだすことができ、さらに小道具や指等への取れを更に良好にすることができる。

[0053] 本発明の組成物には、その効果を損なわない範囲において、通常化粧料に用いられる各種の成分、例えば、上記以外の水溶性増粘剤、界面活性剤、保湿剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、薬剤、植物抽出液、香料、色素等を配合できる。

[0054] 水溶性増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類、アルギン酸ソーダ、カラギーナン、クインスシードガム、キサントガム、ローカストビーンガム、ペクチン等の天然高分子類、ポリビニルアルコール、カルボシキビニルポリマー、アルキル付加カルボシキビニルポリマー、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸グリセリンエステル、ポリビニルピロリドン等の合成高分子類等が挙げられ、これらを一種又は二種以上用いることができる。

[0055] 界面活性剤としては、例えば、POE（10～50モル）2-オクチルドデシルエーテル、POE（10～50モル）デシルテトラデシルエーテル、POE（10～30モル）ベヘニルエーテル、POE（10～50モル）セチルエーテル、POE（20～60モル）ソルビタンモノオレート、POE（10～60モル）ソルビタンモノイソステアレート、POE（10～50モル）フィトステロールエーテル、POE（20～100）硬化ヒマシ油誘導体、POE（5～30モル）POP（5～30モル）2-デシルテトラデシ

ルエーテル、POE（10～50モル）POP（2～30モル）セチルエーテル、POE（10～80モル）グリセリルモノイソステアレート、POE（10～30モル）グリセリルモノステアレート、ポリエーテル変性シリコン等の親水性の非イオン界面活性剤、例えば、POEアルキルエーテルリン酸、POE・POPアルキルエーテルリン酸、POEステロールエーテルリン酸、POE・POPステロールエーテルリン酸、POEアルキルエーテル酢酸、POE・POPアルキルエーテル酢酸等の親水性のアニオン界面活性剤等が挙げられる。中でも、POE（30モル）2-オクチルドデシルエーテル、POE（30モル）フィトステロールエーテル、POE（60モル）硬化ヒマシ油誘導体、POE（30モル）ベヘニルエーテル、POE（20モル）グリセリルモノイソステアレート、POE（10モル）メチルポリシロキサン共重合体等が好ましく、市販品としては、NIKKOL HCO-60、NIKKOL BPS-30、NIKKOL BB-30（以上、日光ケミカルズ社製）、EMALEX GWIS-120（日本エマルジョン社製）、KF-6017（信越化学工業社製）等が挙げられる。

[0056] 保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール、アミノ酸、核酸、コラーゲン、エラスチン等のタンパク質、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等のムコ多糖類等が挙げられる。

[0057] 紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸オクチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ホモメチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、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-ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル-3-メチルブチル〕-3, 4, 5, -トリメトキシケイ皮酸エステル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5

’-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、4-tert-ブチル-4’-メトキシベンゾイルメタン、ビス(レソルシニル) トリアジン等が挙げられる。

[0058] pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、クエン酸ナトリウム、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d-リンド酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。

[0059] 酸化防止剤としては、アスコルビン酸、 α -トコフェロール、ジブチルヒドロキシルエーテル、ブチルヒドロキシアニソール等が挙げられる。

[0060] 防腐剤、抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール、オクトキシグリセリン、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素等が挙げられる。

[0061] 本発明の水中油型固形化粧料は、固形状であれば限定はされず、バーム状、スティック状等、任意の形状に成形することができる。特にバーム状化粧料とした場合に、本発明の弾力感や指どれのよさをより実感できるため好ましい。

[0062] また、本発明の水中油型固形化粧料は、限定はされないが、使用性の観点から、100以下の硬度を有することが好ましく、より好ましくは15~75の硬度を有する。そのような硬度範囲であれば、より指どれがよく、また安定に保管できる。

[0063] さらに、本発明の水中油型固形化粧料は、下記に示す応力比率が0.8~1.0であることが好ましい。そのような範囲であれば、より好ましい弾力感を実感できる：

$$\text{応力比} = (\text{高速針入による応力値}^{*1}) / (\text{低速針入による応力値}^{*2})$$

*1: Stable Micro System社製テクスチャーアナライザを用い、5mm ϕ 針、針入速度0.1mm/sec、針入値0.5mmの条件にて測定した値

*² : Stable Micro System社製テクスチャーアナライザーを用い、5 mm ϕ 針、針入速度 0.02 mm/sec、針入値 0.5 mm の条件にて測定した値。

[0064] また、本発明の水中油型固形化粧料は、Stable Micro System社製テクスチャーアナライザーを用い、5 mm ϕ 針、針入速度 0.1 mm/sec の条件において測定した、0.5 mm までの針入距離での応力/距離 (A) に対する、同じ条件で測定した 1.0 mm までの応力/距離 (B) の比 (B/A) が、好ましくは 0.4 ~ 1 未満であり、より好ましくは 0.5 ~ 0.8 であり、さらに好ましくは 0.5 ~ 0.75 である。

[0065] 本発明の水中油型固形化粧料の剤型は固形であり、その製品形態としては、特に限定はされないが、例えば、ファンデーション、アイシャドウ、頬紅、口紅等のメーキャップ化粧料、下地化粧料、スキンケア化粧料、マッサージ用品、サンケア用品、ボディケア用品等が挙げられる。特にメーキャップ化粧料において本発明の効果が顕著に発揮される。

[0066] 本発明の水中油型固形化粧料の製造方法は、特に限定されないが、例えば、(e) 成分、(b) 成分および一部または全ての (a) 成分等を加熱混合して水相部分を調製し、他方で (d) 成分および (c) 成分等を加熱混合して油相部分を調製し、水相部分に油相部分を添加して均一に分散させ、さらに必要に応じて残りの増粘成分を添加して加熱混合したのち、皿容器等に流し込み、室温まで冷却固化する等、常法により得ることができる。

実施例

[0067] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、配合量は特に断りのない限り、その成分が配合される系に対する質量%で示す。

[0068] 表 1 に示す処方にて、下記の常法により水中油型固形組成物を製造し、以下の評価を行った。尚、実施例では、(a) 成分の疎水変性ポリエーテルウレタンとして、(PEG-240/デシルテトラデセス-20/HDI) コポリマー (商品名「アデカノール GT-700」ADEKA 社製) を用いた。

[0069] [製法]

- A. 水相成分を加熱溶解する。
- B. 油相成分に疎水性粉末を添加して加熱混合する。
- C. Aを攪拌しながら、親水性粉末および増粘成分を添加および混合する。
- D. Cを攪拌しながら、Bを添加し、加熱しながら均一混合する。
- E. Dを容器に充填し、室温まで冷却固化して、バーム状の水中油型固形アイシャドウを得た。

[0070] [評価方法]

＜応力比＞Stable Micro System社製テクスチャーアナライザーを用い、5 mm ϕ 針、針入値0.5 mmの条件において、高速（0.1 mm/sec）および低速（0.02 mm/sec）の2条件にて応力値を測定し、0.5 mm時点の応力比（高速条件の応力値/低速条件の応力値）を算出した。

[0071] ＜硬度＞サンレオメーター（CMPAC-II:株式会社サン科学）を用い、サンプルに対し、5.6 mm ϕ 円盤針を用いて2 mm針入、針入速度20 mm/min、peak読みで測定した。

[0072] ＜弾力感＞

専門パネル（女性10名）に各試料を手で触ってもらって、弾力感を感じるかどうか、下記の評価基準に基づいて評価した。

（評価基準）

- ◎：8名以上が弾力感を感じると回答
- ：5～7名が弾力感を感じると回答
- △：3～4名が弾力感を感じると回答
- ×：2名以下が弾力感を感じると回答。

[0073] ＜指どれ＞

専門パネル（女性10名）に各試料を指先でとって使用してもらい、指で取りやすいかどうかについて、下記の評価基準に基づいて評価した。

（評価基準）

- ◎：8名以上が指でとりやすいと回答
- ：5～7名が指でとりやすいと回答
- △：3～4名が指でとりやすいと回答
- ×：2名以下が指でとりやすいと回答。

[0074] ＜塗布後のみずみずしさ＞

専門パネル（女性10名）に各試料を指先でとって使用してもらい、肌に塗布した際にみずみずしく感じるかどうかについて、下記の評価基準に基づいて評価した。

（評価基準）

- ◎：8名以上がみずみずしく感じると回答
- ：5～7名がみずみずしく感じると回答
- △：3～4名がみずみずしく感じると回答
- ×：2名以下がみずみずしく感じると回答。

[0075]

[表1]

	原料名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
水相	水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
	ジブレングリコール	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	ジェランガム(*1)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	防腐剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(60)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	板状合成マイカ(アスペクト比=20)(*2)	0.1											0.1	0.1
	板状合成マイカ(アスペクト比=40)(*3)		0.1											
	板状合成マイカ(アスペクト比=60)(*4)			0.1		0.5	1	0.05						
	板状合成マイカ(アスペクト比=100)(*5)				0.1									
	球状シリカ粉末(アスペクト比<10)(*6)									0.1	0.2			
	球状多孔質シリカ粉末(粒子径3~5μm)											0.2		
増粘成分	(PEG-240/デシルトラデセス-20/HDI)コポリマー(*7)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ペンタナイト(*8)													
	(アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/メタクリル酸ベヘン ス-25)クロスポリマー(*9)													
油相	ジメチルシリコーン(2cs)(*10)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	イソステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ポリグリセリル-3ビスブチルジメチコン(*11)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
疎水性粉末	ジメチコン処理ベンガラ被覆雲母チタン(*12)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ジメチコン処理酸化チタン/シリカ多層被覆雲母チタン(*13)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ジメチコン処理酸化被覆雲母チタン(*14)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価														
硬度		41	40	40	43	43	45	40	38	50	63	42		
弾力感(ぶよぶ感)		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	×	△	×	×
指どれ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	△	×	△	△	△
塗布後のみずみずしさ		○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	×	△	×	×
備考		離水												
*1: ケルコゲル(CPケルコ社)のジェランガム		*8: クニビエAG-5(クニミネ工業社製)												
*2: マイカ ST(HS)(トピー工業社製)		*9: アリストフレックスHMB(クラリアントジャパン社製)												
*3: マイカ PDM-5L(トピー工業社製)		*10: KF-96L-2cs(信越化学工業社製)												
*4: マイカ PDM-9L(トピー工業社製)		*11: KF-6109(信越化学工業社製)												
*5: ヘリオスR100S(トピー工業社製)		*12: SA-ジェムトーンタンオパール(三好化成社製)												
*6: AEROSIL 380S(アエロジル社製)		*13: SA-ティミロンスプレンドイドゴールド(三好化成社製)												
*7: アデカノールGT-700(ADEKA社製)		*14: SA-ティミロン-MP115(三好化成社製)												

[0076] 表1に示すように、親水性粉末を含まない比較例1は離水して安定性が悪く、また球状の親水性粉末を含む比較例2~4は指どれが悪く、さらにいずれの比較例も弾力感をもたらすことはできなかったのに対して、板状の親水性

粉末を添加することにより、離水を防いで、所望の弾力感を有しかつ指どれがよく、さらに塗布後のみずみずしさを実感できる水中油型固形化粧料が得られた（実施例１～７）。特に、アスペクト比が４０以上である親水性板状粉末を配合した実施例２～４は、アスペクト比が４０未満の親水性板状粉末を配合した実施例１よりも、さらに良好な指どれおよびみずみずしさをもたらすことができた。式（１）で表される疎水変性ポリエーテルウレタンとは異なる増粘剤を用いた比較例５および６は、所望の弾力性および塗布後のみずみずしさをもたらすことはできなかった。尚、データは示していないが、実施例１～７の水中油型固形化粧料はいずれも、０．８～１．０の範囲内の応力比（高速条件の応力値／低速条件の応力値）を有していた。

[0077] 次に、本発明の固形化粧料の独特の弾力感をもたらす物理的特性を評価するために、Stable Micro System社製テクスチャーアナライザーを用い、５mmφ針、針入速度０．１mm／secの条件において１mmまでの針の進入距離に対する応力の応答プロファイルを測定し、従来の固形製剤およびクリーム製剤と比較した。

[0078] <評価サンプル>

固形サンプルＡ：ワックスを用いた水中油型固形サンプル

固形サンプルＢ：寒天・ジェランガムを用いた水系固形サンプル

固形サンプルＣ：本発明品（実施例４）

液状（クリーム状）サンプル：水中油型クリームサンプル

下記の処方を用いて常法により調製した。配合量は全て化粧料全量に対する質量％で表す。

[0079] 固形サンプルＡの処方：

水中油型固形化粧料

（１）デカメチルシクロペンタシロキサン	１５．８
（２）キャンデリラロウ	２．０
（３）ステアリン酸	１．０
（４）赤酸化鉄	１．０

(5) 黄酸化鉄	3. 0
(6) 黒酸化鉄	0. 2
(7) 二酸化チタン	10. 0
(8) カオリン	5. 0
(9) タルク	25. 8
(10) 1, 3-ブチレングリコール	3. 0
(11) メチルパラベン	0. 2
(12) イオン交換水	残余
(13) 2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミ ダゾリニウムベタイン (純分30%)	5. 0

[0080] 固形サンプルBの処方：

水型固形化粧料

(1) 寒天	1. 0
(2) ジェランガム	0. 5
(3) 食塩	0. 5
(4) DPG	適量
(5) 染料	適量
(6) イオン交換水	残余

[0081] 固形サンプルC (本発明品) の処方：

水中油型固形化粧料

上記の実施例4と同じ処方を用いた。

[0082] 液状 (クリーム状) サンプルの処方：

水中油型化粧料

(1) カルボマー	0. 3
(2) アクリル酸／アクリル酸アルキル (C10-30)	0. 3
コポリマー	
(3) ジメチコン	3. 0
(4) グリセリン	適量

(5) D P G

適量

(6) イオン交換水

残余

[0083] 結果を図 1 A に示す。固形サンプル A はワックスを用いた固形サンプルであり、針入直後には針入距離に対して比例的に増加する応力を示し、ほぼ直線的に応力が上昇したが、ある点（降伏値）で構造が破壊され、その後は緩やかに減少した。固形サンプル B は寒天・ジェランガムを用いた水系固形サンプルであるが、今回の測定範囲／条件において、針入距離に対して比例的に応力が上昇し、グラフが直線状であることから、一般的な弾性体の挙動であることが分かる。一方、本発明品である固形サンプル C（実施例 4）は、針入距離に対する応力変化が曲線状であった。これは粘性的な因子によるものであり、一般的に液状（クリーム状）のような粘弾性体に見られる挙動である。実際に、図 1 B に、図 1 A に示した液状（クリーム状）サンプルの縦軸のスケールを拡大したものを示すが、固形サンプル C のグラフ形状は液状（クリーム状）サンプルのグラフ形状と類似していた。本発明は、固形状（バーム状）であるにも関わらず、クリームのような粘弾性挙動を有し、これが独特の弾力感のある触感をもたらすと考えられる。

[0084] さらに、上記の通り針入距離と応力との関係を測定した後のサンプルを回収し、その測定面を観察した。図 2 に各サンプル（固形サンプル A、B および C）の測定面の写真を示す。固形サンプル A では測定箇所が破断されており、また固形サンプル B では測定箇所が変形していたのに対して、本発明品である固形サンプル C（実施例 4）では、測定針周りに測定跡が残るものの復元性が確認され、ここでも本発明の固形化粧料の独特の弾力感が裏付けられた。

[0085] 次に、本発明の固形化粧料について、Stable Micro System 社製テクスチャーアナライザーを用いてその物理的特性をさらに評価した。上記で用いた固形サンプル C（実施例 4／硬度 43）に加えて、それとは異なる硬度を有する実施例 6（固め／硬度 45）および実施例 7（軟らかめ／硬度 40）のサンプルについて、上記と同様に、5 mm φ 針、針入速度

0.1 mm/sec の条件において 1 mm までの針入距離に対する応力の応答プロファイルを測定した。図 3 に示すように、実施例 6 および 7 のサンプルも、固形サンプル C（実施例 4）と同様に、針入距離に対する応力の挙動は上に凸の緩やかな曲線を示し、粘弾性挙動を示した。各サンプルについて、0.5 mm までの針入距離での応力／距離（A）に対する、1.0 mm までの応力／距離（B）の比（B／A）を算出し、下記表 2 に示す。尚、比較サンプルとして、上記で用いた固形サンプル A および液状（クリーム）サンプルについても同様に算出した。

[0086]

[表2]

	比較サンプル		本発明のサンプル		
	固形サンプルA	液状(クリーム)サンプル	固形サンプルC (実施例4)	実施例6	実施例7
針入距離(mm)	応力(g)				
0	1.85	1.15	1.75	1.47	1.61
0.5	37.40	2.29	24.36	26.24	16.59
1	76.10	2.78	24.45	28.58	21.43
A:0.5mmまでの応力/距離	71.1	2.28	45.22	49.54	29.96
B:1.0mmまでの応力/距離	74.25	1.63	22.7	27.11	19.82
B/A	1.04	0.71	0.50	0.55	0.66

[0087] 1 mmまでの範囲で弾性体に近い挙動を示す固形サンプルAは、ほぼ1に近

いB/A値を示したのに対して、粘弾性挙動を示す液状（クリーム）サンプルは1より低いB/A値を示した。本発明品はいずれも、（流動性のない）固形状であるにもかかわらず、クリームと同様に1より低いB/A値を示した。

[0088] 以下に、本発明の水中油型固形化粧料の処方例を実施例として示す。配合量は全て化粧料全量に対する質量％で表し、上記と同様に調製した。

[0089] 処方例1：アイシャドウ

ジプロピレングリコール	7
ジェランガム	0.9
グリセリン	2
カルボキシメチルセルロース	0.15
フェノキシエタノール	0.5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.5
板状合成マイカ（*2）	0.1
（PEG-240／デシルテトラデセス-20／HDI）	0.6
コポリマー（*7）	
ジメチルシリコーン（2cs）	20
イソステアリン酸	1
ポリグリセリル-3ビスブチルジメチコン	1
シリコーン処理ベンガラ被覆雲母チタン	10
シリコーン処理ベンガラ被覆マイカ	10
水	残余
合計	100

[0090] 処方例2：アイシャドウ

ジプロピレングリコール	9
ジェランガム	0.75
カルボキシメチルセルロース	0.15
フェノキシエタノール	0.5

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1. 5
板状合成マイカ（＊３）	0. 1
（PEG－240／デシルテトラデセス－20／HDI）	0. 6
コポリマー（＊７）	
ジメチルシリコーン（2 c s）	2 0
イソステアリン酸	1
ポリグリセリル－3ビスブチルジメチコン	1
シリコーン処理ベンガラ被覆雲母チタン	7. 8
シリコーン処理酸化チタン／シリカ多層被覆雲母チタン	3. 2
水	残余
合計	1 0 0

[0091] 処方例３：アイシャドウ

ジプロピレングリコール	9
タマリンドシードガム	0. 5
カルボキシメチルセルロース	0. 1 5
フェノキシエタノール	0. 5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1. 5
板状合成マイカ（＊３）	0. 1
（PEG－240／デシルテトラデセス－20／HDI）	0. 6
コポリマー（＊７）	
ジメチルシリコーン（2 c s）	2 0
イソステアリン酸	1
PEG－9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	0. 3
メチルポリシロキサン処理雲母チタン	2 0
水	残余
合計	1 0 0

[0092] 処方例４：ファンデーション

1, 3 ブチレングリコール	9
----------------	---

ジェランガム	0.45
寒天	0.15
グリセリン	1
カルボキシメチルセルロース	0.15
フェノキシエタノール	0.5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.5
板状合成マイカ（＊４）	0.1
（PEG-240／デシルテトラデセス-20／HDI）	0.6
コポリマー（＊７）	
ジメチルシリコーン（2cs）	20
イソステアリン酸ソルビタン	1
ポリグリセリル-3ビスブチルジメチコン	1
疎水化処理微粒子酸化チタン	5
疎水化処理顔料級酸化チタン	1
疎水化処理黄酸化鉄	0.2
疎水化処理黄酸化鉄	0.05
疎水化処理黒酸化鉄	0.01
水	残余
合計	100

[0093] 処方例 5：化粧下地

プロピレングリコール	8
ジェランガム	0.7
カルボキシメチルセルロース	0.15
フェノキシエタノール	0.5
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1
ポリオキシエチレンベヘニルエーテル	0.5
板状合成マイカ（＊５）	0.1
（PEG-240／デシルテトラデセス-20／HDI）	0.5

コポリマー（＊７）	
ジメチルシリコーン（１．５ｃｓ）	２０
イソステアリン酸ソルビタン	１
ポリグリセリル－３ビスブチルジメチコン	１
（ジフェニルジメチコン／ビニルジフェニルジメチコン／	６
シルセスキオキサン）クロスポリマー	
疎水化処理微粒子酸化チタン	５
疎水化処理顔料級酸化チタン	２
疎水化処理黄酸化鉄	０．４
疎水化処理黄酸化鉄	０．１２
疎水化処理黒酸化鉄	０．０２
疎水化処理マイカ	適量
水	残余
合計	１００

[0094] 処方例６：スキンケアバーム

プロピレングリコール	８
ジェランガム	１
カルボキシメチルセルロース	０．１５
フェノキシエタノール	０．５
イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	１．５
板状合成マイカ（＊４）	０．１
（ＰＥＧ－２４０／デシルテトラデセス－２０／ＨＤＩ）	０．８
コポリマー（＊７）	
ジメチルシリコーン（２ｃｓ）	１２
ジメチルシリコーン（６ｃｓ）	８
イソステアリン酸ソルビタン	１
ポリグリセリル－３ビスブチルジメチコン	１
（ジフェニルジメチコン／ビニルジフェニルジメチコン／	６

シルセスキオキサン) クロスポリマー

疎水化処理マイカ 10

水 残余

合計 100

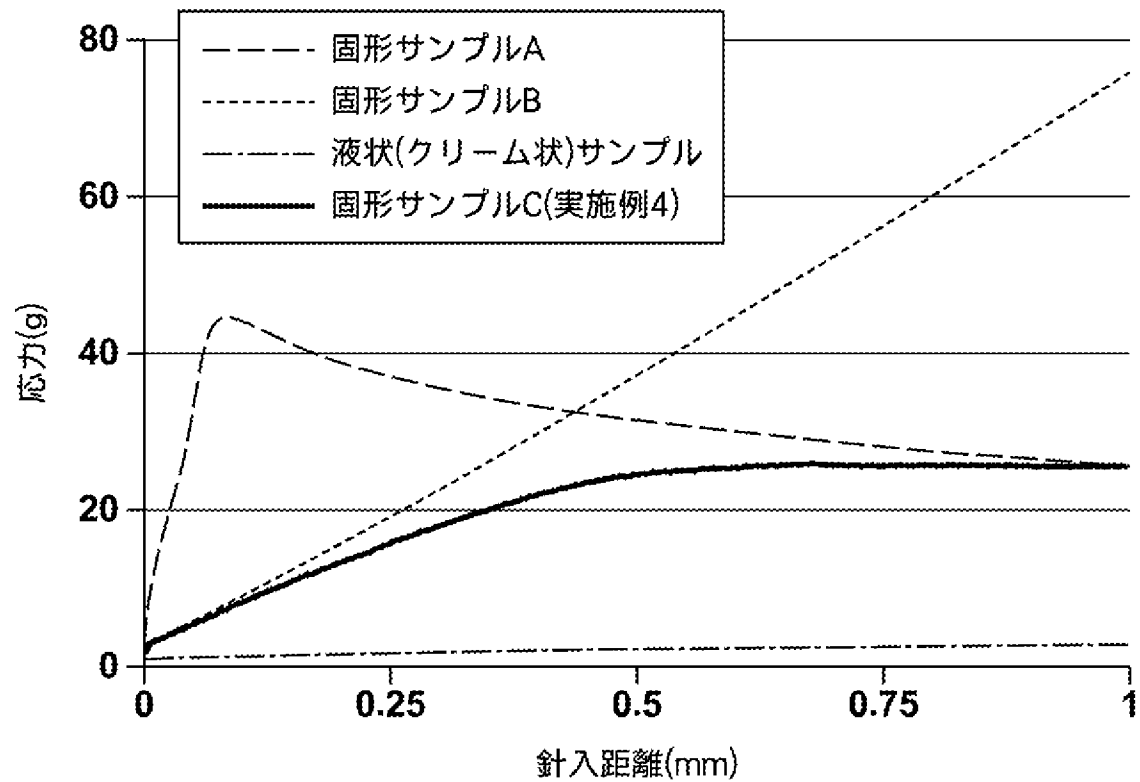
[0095] 上記処方例の水中油型固形化粧料はいずれも、触ったときに弾力感があり、指どれがよく、かつ塗布時の伸び広がりおよびみずみずしさに優れていた。

請求の範囲

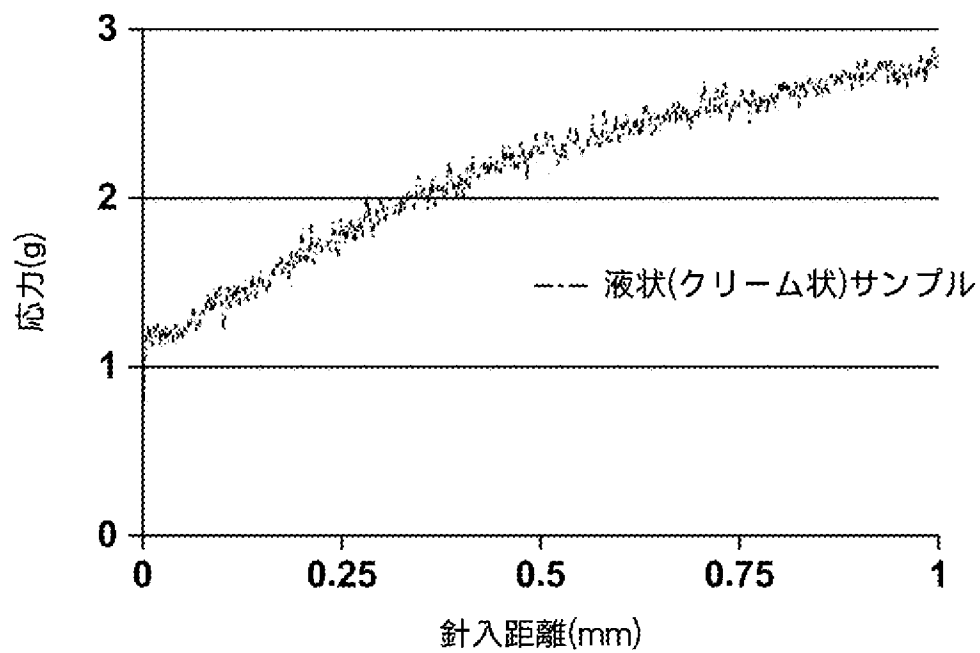
- [請求項1] (a) 下記式 (I) で表される疎水変性ポリエーテルウレタンを 0.1 ～ 5 質量%と、
 (b) 親水性板状粉末を 0.01 ～ 5 質量%と、
 (c) 疎水性粉末と、
 (d) 油分と、
 (e) 水と
 を含む水中油型固形化粧料：

$$R_1 - \{ (O - R_2)_k - O C O N H - R_3 [- N H C O O - (R_4 - O)_n - R_5]_h \}_m$$
 (I)
 式 (I) 中、 R_1 、 R_2 および R_4 は、それぞれ独立に炭素原子数 2 ～ 4 の炭化水素基を示し； R_3 はウレタン結合を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し； R_5 は炭素原子数 8 ～ 36 の炭化水素基を示し； m は 2 以上の数であり； h は 1 以上の数であり； k は 1 ～ 500 の数であり； n は 1 ～ 200 の数である。
- [請求項2] 前記 (b) 親水性板状粉末の平均アスペクト比が 10 ～ 100 である、請求項 1 記載の水中油型固形化粧料。
- [請求項3] 前記 (a) 疎水変性ポリエーテルウレタンが (PEG-240/デシルテトラデセス-20/HDI) コポリマーである、請求項 1 または 2 記載の水中油型固形化粧料。
- [請求項4] バーム状化粧料である、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の水中油型固形化粧料。
- [請求項5] メーキャップ化粧料である、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の水中油型固形化粧料。

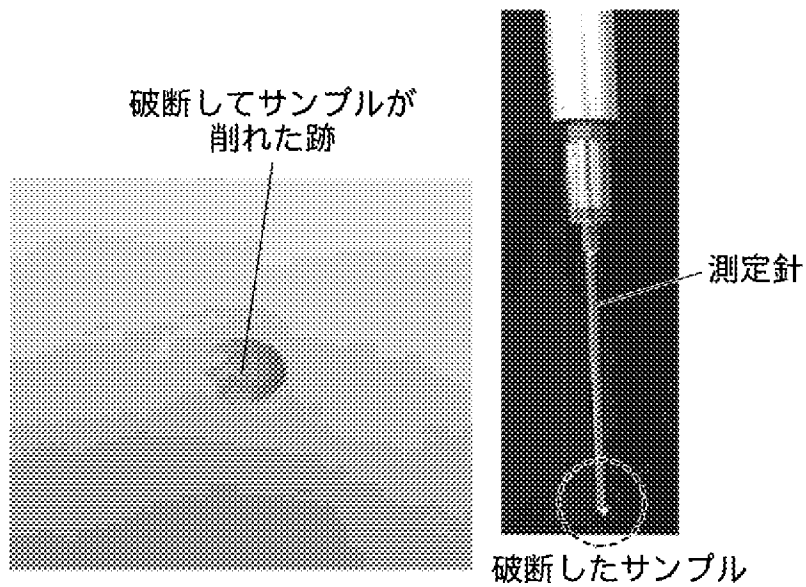
[図1A]



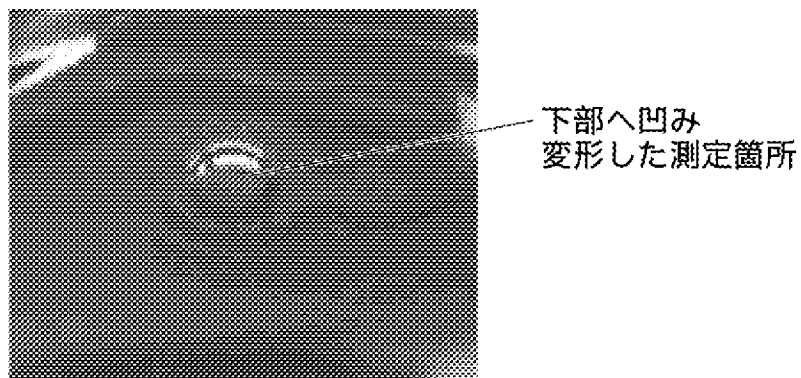
[図1B]



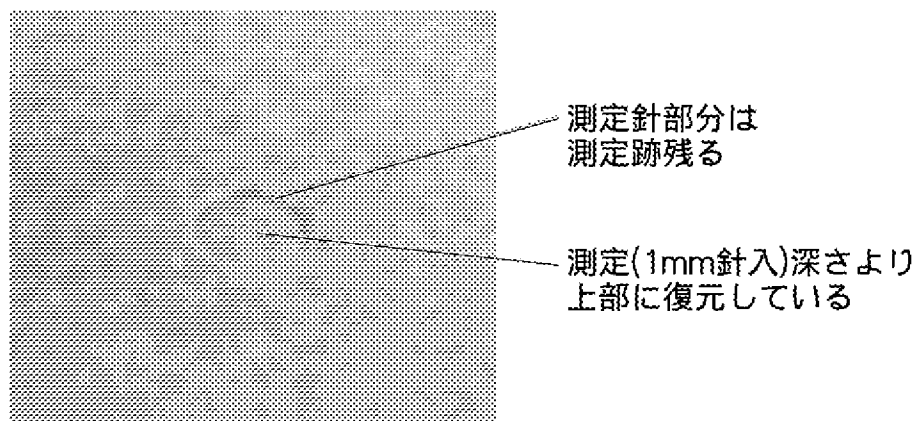
[図2]



固形サンプルAの測定後の状態

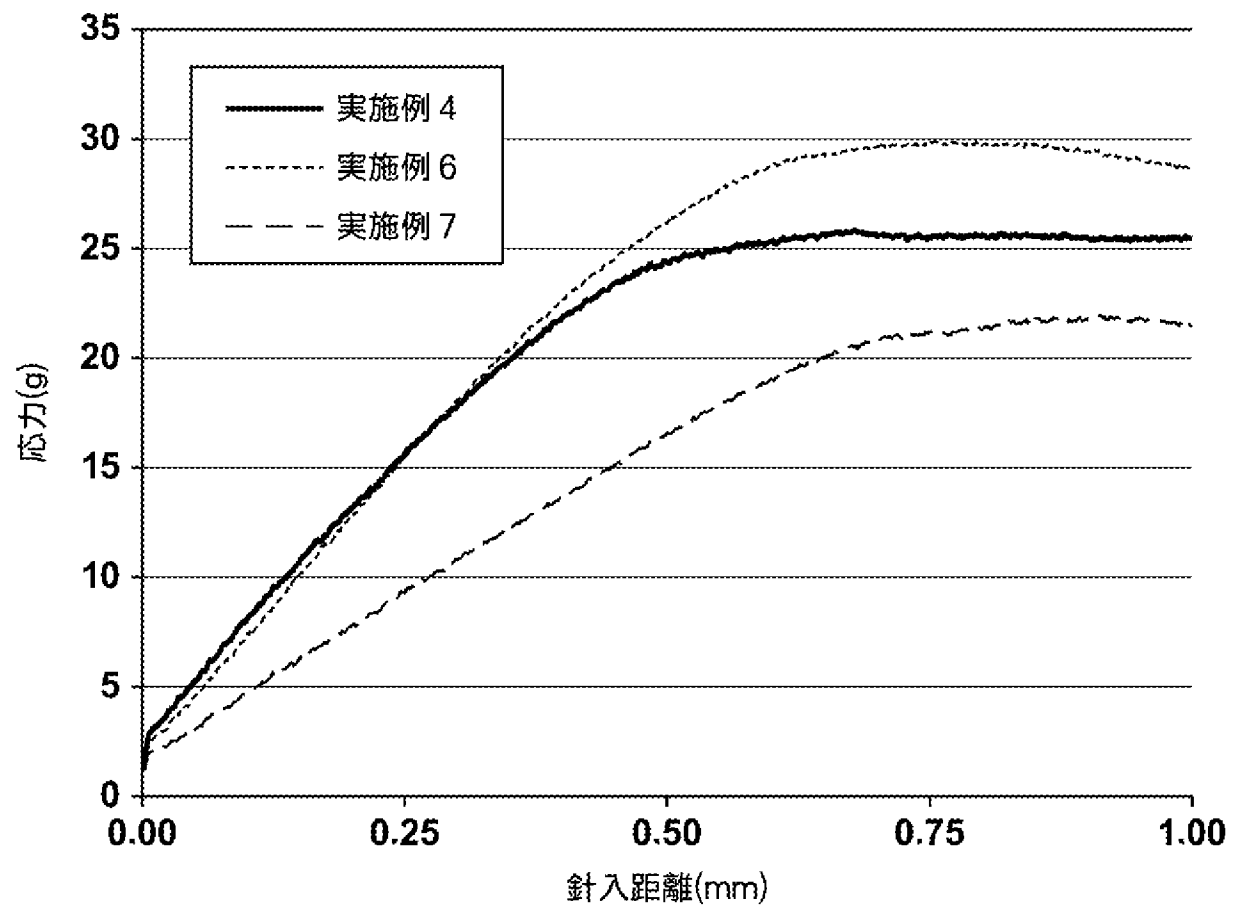


固形サンプルBの測定後の状態



固形サンプルC(実施例4)の測定後の状態

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/02(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q1/02(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)

A61K8/02, A61K8/06, A61K8/86, A61Q1/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), DWPI(Derwent Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-291026 A (Shiseido Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraphs [0007] to [0008], [0100], [0115] (Family: none)	1-5
Y	JP 2014-198672 A (Kose Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), paragraph [0073] (Family: none)	1-5
Y	JP 2013-189428 A (Kose Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), paragraph [0018] (Family: none)	1-5

☒ 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
25 July 2017 (25.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-199708 A (Kose Corp.), 12 November 2015 (12.11.2015), paragraph [0040] (Family: none)	1-5
A	JP 2003-95862 A (Kose Corp.), 03 April 2003 (03.04.2003), claim 1; paragraphs [0004], [0026] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-239120 A (Shiseido Co., Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claim 1 & US 6440431 B1 claim 1 & EP 1013264 A1	1-5
A	JP 2011-231061 A (Shiseido Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims & US 2013/0156831 A1 claims & WO 2011/136270 A1 & EP 2565233 A1	1-5
A	WO 2015/146948 A1 (Kose Corp.), 01 October 2015 (01.10.2015), claim 1 & US 2017/0172893 A1 claim 1 & EP 3124013 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/02(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q1/02(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（IPC））

Int.Cl. A61K8/02, A61K8/06, A61K8/86, A61Q1/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), DWPI (Derwent Innovation)

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
Y	JP 2007-291026 A (株式会社資生堂) 2007. 11. 08, 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0008], [0100], [0115] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2014-198672 A (株式会社コーセー) 2014. 10. 23, 段落[0073] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2013-189428 A (株式会社コーセー) 2013. 09. 26, 段落[0018] (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

「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

の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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 07. 2017

国際調査報告の発送日

08. 08. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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）

駒木 亮一

4D

5807

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2015-199708 A (株式会社コーセー) 2015. 11. 12, 段落[0040] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-95862 A (株式会社コーセー) 2003. 04. 03, 請求項 1, 段落[0004], [0026] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-239120 A (株式会社資生堂) 2000. 09. 05, 請求項 1 & US 6440431 B1, 請求項 1 & EP 1013264 A1	1-5
A	JP 2011-231061 A (株式会社資生堂) 2011. 11. 17, 特許請求の範囲 & US 2013/0156831 A1, 特許請求の範囲 & WO 2011/136270 A1 & EP 2565233 A1	1-5
A	WO 2015/146948 A1 (株式会社コーセー) 2015. 10. 01, 請求項 1 & US 2017/0172893 A1, 請求項 1 & EP 3124013 A1	1-5