

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-6822

(P2013-6822A)

(43) 公開日 平成25年1月10日(2013.1.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K</b> 8/06 (2006.01)	A 6 1 K 8/06	4 C 0 8 3
<b>A 6 1 K</b> 8/92 (2006.01)	A 6 1 K 8/92	
<b>A 6 1 K</b> 8/34 (2006.01)	A 6 1 K 8/34	
<b>A 6 1 Q</b> 5/00 (2006.01)	A 6 1 Q 5/00	
<b>A 6 1 K</b> 8/55 (2006.01)	A 6 1 K 8/55	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-64498 (P2012-64498)	(71) 出願人	592218300 学校法人神奈川大学
(22) 出願日	平成24年3月21日 (2012. 3. 21)		神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
(31) 優先権主張番号	特願2011-115653 (P2011-115653)	(71) 出願人	398028503 株式会社東洋新薬
(32) 優先日	平成23年5月24日 (2011. 5. 24)		福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目19番27号 九勸リクルート博多ビル6階
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
		(72) 発明者	田嶋 和夫 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
		最終頁に続く	

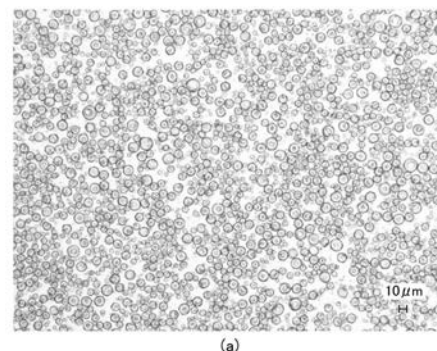
(54) 【発明の名称】 乳化物及び乳化物の製造方法

## (57) 【要約】

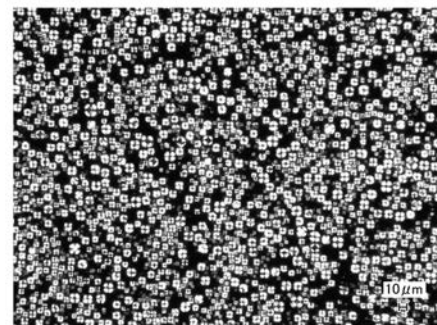
【課題】特性（特に、化粧料に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）が向上された乳化物及び乳化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明に係る乳化物において、内相は抱水性油剤を含みかつ少なくとも一部がリオトロピック球状液晶の状態である油相であり、外相は水相であり、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含むO/Wエマルションを含む。O/Wエマルションは、水相と油相との界面に閉鎖小胞体及び／又は粒子が介在することで乳化状態を維持するものである。

【選択図】 図1



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

内相は抱水性油剤を含みかつ少なくとも一部がリオトロピック球状液晶の状態である油相であり、外相は水相であり、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含む O/W エマルジョンを含む乳化物。

## 【請求項 2】

前記 O/W エマルジョンは、前記水相と前記油相との界面に前記閉鎖小胞体及び / 又は前記粒子が介在することで乳化状態を維持するものである請求項 1 記載の乳化物。

## 【請求項 3】

前記水相と前記油相との界面に前記閉鎖小胞体及び / 又は前記粒子が介在することで、室温における流動状態を実現した請求項 2 記載の乳化物。

## 【請求項 4】

皮膚又は毛髪に適用される化粧料に用いられる請求項 1 から 3 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 5】

前記内相の平均粒子径が、 $1.0\ \mu\text{m}$  以上である請求項 1 から 4 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 6】

$1.0\ \mu\text{m}$  以上の断面長径を有する前記内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、80% 以上である請求項 1 から 5 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 7】

前記抱水性油剤とは別に、液状油成分を前記乳化物に対して 10 質量% 未満の量で含む請求項 1 から 6 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 8】

前記抱水性油剤の配合量が、前記乳化物に対して 10 質量% 超である請求項 1 から 7 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 9】

前記抱水性油剤は、高級アルコールを含む請求項 1 から 8 いずれか記載の乳化物。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 いずれか記載の乳化物を含み、皮膚又は毛髪に適用される化粧料。

## 【請求項 11】

両親媒性物質の二分子膜の層状体を水に分散させ、又は水酸基を有する重縮合ポリマーを水中に単粒子化させ、前記両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は前記重縮合ポリマーの粒子を含む乳化剤分散液を形成する工程と、

前記乳化剤分散液と、抱水性油剤を含む油剤とを、前記抱水性油剤の融点以上の温度にて混合することで、O/W エマルジョンを形成する工程と、を有する乳化物の製造方法。

## 【請求項 12】

前記 O/W エマルジョンを形成する工程において、前記油剤として前記抱水性油剤とは別に液状油成分を、前記乳化物に対して 10 質量% 未満含むものを用いる請求項 11 記載の乳化物の製造方法。

## 【請求項 13】

前記 O/W エマルジョンを形成する工程において、前記抱水性油剤の配合量が、前記乳化物に対して 10 質量% 超である請求項 11 又は 12 記載の乳化物の製造方法。

## 【請求項 14】

前記乳化剤分散液中の前記閉鎖小胞体又は前記粒子は、8 nm 以上 800 nm 以下の平均粒子径を示す請求項 11 から 13 いずれか記載の乳化物の製造方法。

## 【請求項 15】

請求項 11 から 14 いずれか記載の方法で製造された乳化物を化粧料に加工する工程を有する化粧料の製造方法。

## 【請求項 16】

前記加工する工程は、前記乳化物を水で希釈する工程を有する請求項 15 記載の化粧料の製造方法。

【請求項 17】

前記加工する工程は、前記乳化物に液状油成分の乳化物を加える工程を有する請求項 15 又は 16 記載の化粧料の製造方法。

【請求項 18】

自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体及び／又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子の、抱水性油剤を含む油相の液晶のリオトロピック球状化への使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化物及び乳化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、機能性油性基剤又は機能性顆粒を水に乳化分散させる場合には、機能性油性基剤の所要 HLB や顆粒表面の性質に応じて界面活性剤を選択し、乳化分散を行っている。乳化剤は、熱安定性や経時安定性が十分でないため、多種多様な界面活性剤を混合して用いている（非特許文献 1～4 等参照）。

【0003】

20

ところで、乳化物は、油相の成分による保湿効果等を期待して、皮膚や毛髪に適用される化粧料に用いられることが多い。必要とされる特性に応じ、油相の成分、界面活性剤を適宜選択しているのが現状である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】“Emulsion Science” Edited by P. Sherman, Academic Press Inc. (1969)

【非特許文献 2】“Microemulsions - Theory and Practice” Edited by Leon M. Price, Academic Press Inc. (1977)

30

【非特許文献 3】「乳化・可溶化の技術」 辻薦，工学図書出版（1976）

【非特許文献 4】「機能性界面活性剤の開発技術」 シー・エム・シー出版（1998）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来の乳化物では、特性を向上し得る程度に限界がある。特に、従来の乳化物を化粧料に用いる場合、皮膚や毛髪の上での膜感、皮膚のきめ等の特性を向上することは、困難である。

【0006】

40

本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、特性（特に、化粧料に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）が向上された乳化物及び乳化物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、自己組織能を有する両親媒性物質より形成される閉鎖小胞体や粒子化された重縮合ポリマーを含む乳化剤が、抱水性油剤を含みリオトロピック球状液晶の状態である油相を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は以下のものを提供する。

【0008】

50

( 1 ) 内相は抱水性油剤を含みかつ少なくとも一部がリオトロピック球状液晶の状態である油相であり、外相は水相であり、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含む O / W エマルションを含む乳化物。

【 0 0 0 9 】

( 2 ) 前記 O / W エマルションは、前記水相と前記油相との界面に前記閉鎖小胞体及び / 又は前記粒子が介在することで乳化状態を維持するものである ( 1 ) 記載の乳化物。

【 0 0 1 0 】

( 3 ) 前記水相と前記油相との界面に前記閉鎖小胞体及び / 又は前記粒子が介在することで、室温における流動状態を実現した ( 2 ) 記載の乳化物。

10

【 0 0 1 1 】

( 4 ) 皮膚又は毛髪に適用される化粧料に用いられる ( 1 ) から ( 3 ) いずれか記載の乳化物。

【 0 0 1 2 】

( 5 ) 前記内相の平均粒子径が、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$  以上である ( 1 ) から ( 4 ) いずれか記載の乳化物。

【 0 0 1 3 】

( 6 )  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  以上の断面長径を有する前記内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、80% 以上である ( 1 ) から ( 5 ) いずれか記載の乳化物。

20

【 0 0 1 4 】

( 7 ) 前記抱水性油剤とは別に、液状油成分を前記乳化物に対して 10 質量 % 未満の量で含む ( 1 ) から ( 6 ) いずれか記載の乳化物。

【 0 0 1 5 】

( 8 ) 前記抱水性油剤の配合量が、前記乳化物に対して 10 質量 % 超である ( 1 ) から ( 7 ) いずれか記載の乳化物。

【 0 0 1 6 】

( 9 ) 前記抱水性油剤は、高級アルコールを含む ( 1 ) から ( 8 ) いずれか記載の乳化物。

【 0 0 1 7 】

30

( 1 0 ) ( 1 ) から ( 9 ) いずれか記載の乳化物を含み、皮膚又は毛髪に適用される化粧料。

【 0 0 1 8 】

( 1 1 ) 両親媒性物質の二分子膜の層状体を水に分散させ、又は水酸基を有する重縮合ポリマーを水中に単粒子化させ、前記両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は前記重縮合ポリマーの粒子を含む乳化剤分散液を形成する工程と、

前記乳化剤分散液と、抱水性油剤を含む油剤とを、前記抱水性油剤の融点以上の温度にて混合することで、O / W エマルションを形成する工程と、を有する乳化物の製造方法。

【 0 0 1 9 】

( 1 2 ) 前記 O / W エマルションを形成する工程において、前記油剤に含まれる液状油成分の配合量が、前記乳化物に対して 10 質量 % 未満である ( 1 1 ) 記載の乳化物の製造方法。

40

【 0 0 2 0 】

( 1 3 ) 前記 O / W エマルションを形成する工程において、前記抱水性油剤の配合量が、前記乳化物に対して 10 質量 % 超である ( 1 1 ) 又は ( 1 2 ) 記載の乳化物の製造方法。

【 0 0 2 1 】

( 1 4 ) 前記乳化剤分散液中の前記閉鎖小胞体又は前記粒子は、8 nm 以上 800 nm 以下の平均粒子径を示す ( 1 1 ) から ( 1 3 ) いずれか記載の乳化物の製造方法。

【 0 0 2 2 】

50

( 1 5 ) ( 1 1 ) から ( 1 4 ) いずれか記載の方法で製造された乳化物を化粧料に加工する工程を有する化粧料の製造方法。

【 0 0 2 3 】

( 1 6 ) 前記加工する工程は、前記乳化物を水で希釈する工程を有する ( 1 5 ) 記載の化粧料の製造方法。

【 0 0 2 4 】

( 1 7 ) 前記加工する工程は、前記乳化物に液状油成分の乳化物を加える工程を有する ( 1 5 ) 又は ( 1 6 ) 記載の化粧料の製造方法。

【 0 0 2 5 】

( 1 8 ) 自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体及び / 又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子の、抱水性油剤を含む油相の液晶のリオトロピック球状化への使用。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含むことで、内相の抱水性油剤がリオトロピック球状液晶を形成し、これにより、乳化物の特性 ( 特に、化粧料に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等 ) を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

20

【図 1】本発明の実施例 1 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【図 2】本発明の実施例 2 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【図 3】比較例に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【図 4】本発明の実施例 3 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【図 5】本発明の実施例 4 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

30

【図 6】本発明の実施例 5 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【図 7】本発明の実施例 6 に係る乳化物の全光顕微鏡写真 ( a ) 及び同一視野における偏光顕微鏡写真 ( b ) である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の実施形態を説明するが、これらが本発明を限定するものではない。

【 0 0 2 9 】

本発明に係る乳化物は、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含み、内相は抱水性油剤を含みかつ少なくとも一部がリオトロピック球状液晶の状態である油相であり、外相は水相である O / W エマルションを含むものである。抱水性油剤は液晶構造をとる性質を有するが、水に接触すると、やがて固化して液晶構造をとれない場合がある。しかし、本発明では、水相と油相との界面に閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子が介在することで、水と混合された抱水性油剤の室温 ( 具体的には 2 5 ) での固化を抑制して流動状態を実現し、これにより液晶状態を実現させ、また、その過程でファンデルワールス力により抱水性油剤を球状に乳化させるため、リオトロピック球状液晶を形成することができる。この作用効果は、閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子による三相乳化に特有のものであり、従来の界面活性剤では得られないものである。

40

【 0 0 3 0 】

50

リオトロピック球状液晶は、ラメラ液晶の球状の層が重なったものであり、外周全面に対してラメラ液晶の特性を呈することができる。このため、本発明に係る乳化物は、皮膚又は毛髪に適用される化粧料に好適に用いられ、皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等について優れた特性を与えることができる。

【0031】

リオトロピック球状液晶は、乳化物の全光顕微鏡写真で観察される内相の形状が実質的に円形（正円、楕円、それに近似した形状）であり、偏光顕微鏡写真で対応する内相に黒十字ニコルが確認されることで特定される。リオトロピック球状液晶は、従来知られるサーモトロピック液晶の球晶（偏光顕微鏡写真での黒十字ニコルは、液晶の方向と偏光の照射方向とが偶然に所定関係になった内相のみに観察され、その確率はリオトロピック球状液晶に比べ有意に低い）とは明確に異なる。

10

【0032】

乳化物中の内相は、少なくとも一部がリオトロピック球状液晶の状態であればよく、すべての内相がリオトロピック球状液晶でなくてもよい。ただし、上記効果を十分に得られやすい点で、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の断面長径を有する内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合が80%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上である。なお、ここでいう「 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の断面長径」は、全光顕微鏡の視野における内相の断面長径を指す。後述のとおり、粒子径が過小の内相は可視光下での干渉光による白色発光ができないため、このような内相を含まない母集団におけるリオトロピック球状液晶の状態の内相の割合の方が、乳化物の性能を高精度に反映したものになる。

20

【0033】

O/Wエマルションは、水相と油相との界面に閉鎖小胞体及び/又は上記粒子が介在することで乳化状態を維持するものであることが好ましい。これにより、外相の環境（組成、濃度、温度等）が変化しても、内相が保護され、液晶構造の変化が抑制される。この状態は、乳化物を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することで確認される（例えば、特許第3855203号公報）。

【0034】

リオトロピック球状液晶が上記特性を与えるためには、液晶による光路差が波長の整数倍である（これにより干渉光による白色発光が生じる）必要があり、それに伴い液晶が相応の厚みを有する必要がある。このため、前述の化粧料のように可視光下で使用される場合、液晶を構成する内相の粒子径は、可視光の波長（ $390\text{ nm}$ ）の2倍（ $780\text{ nm}$ ）以上である必要がある。

30

【0035】

別の観点で、乳化物の油剤の特性を最大化するためには、塗布等の際の外力によりエマルション粒子が十分に壊れ、内相の抱水性油剤が均一に塗布対象（例えば皮膚、毛髪）に広がることを望ましい。内相の粒子径が小さすぎると、外力がエマルション粒子に十分に負荷せず、エマルション粒子を十分に壊すことが困難である。そこで、内相の平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。これにより、上記の特性（特に、化粧料に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）がより向上するとともに、塗布対象への広がり（伸びの良さ）が飛躍的に向上する。また、製造の容易さと上記効果とのバランスの観点から、内相の平均粒子径は、特に限定されないが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。内相の平均粒子径は、乳化物の粘度が十分に低い（必要に応じ、希釈する）状態で、レーザー回折散乱式粒度分布計（島津製作所 SALD 2100）により測定される。

40

【0036】

抱水性油剤は、特に限定されないが、分子内に1以上の極性基を有し、常温で液体もしくはペースト状や固体の油性物質であってよい。例えば、イソステアリン酸、イソパルミチン酸、オレイン酸、パルミトレイン酸、リノール酸、リシノレイン酸等の脂肪酸、ラノリン、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール等のラノリン誘導体、セタノ

50

ール、ヘキシルデカノール、イソステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オクチルドデカノール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール、コレステロール誘導体及びフィトステロール誘導体等の動植物油由来の脂肪酸エステル及び脂肪酸オリゴマーエステルが挙げられ、これらの１種又は２種以上であってよい。前記コレステロール誘導体及びフィトステロール誘導体としては、マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル、マカデミアナッツ油脂肪酸フィトステリル、ラノリン脂肪酸コレステリル、１２－ヒドロキシステアリン酸コレステリル等が挙げられる。中でも、高融点のため、べたつき感の小さい点で、高級アルコールが特に好ましい。

【００３７】

抱水性油剤によるリオトロピック球状液晶が所望の上記特性を与えることから、抱水性油剤の配合量は十分に多いことが好ましい。前述のとおり、本発明の乳化物では、抱水性油剤の固化が高度に抑制されることから、抱水性油剤の配合量を十分に多くすることができ、特に限定されないが、乳化物に対して１０質量％超であることが好ましく、より好ましくは１５質量％以上、２０質量％以上である。なお、本発明における各配合量は、実際に配合した量、又はガスクロマトグラフィにより測定される含有量である。

10

【００３８】

内相は、乳化物に求められる性能に応じ、抱水性油剤以外の油を含んでもよい。ただし、本発明では、前述のように抱水性油剤の固化が抑制されるため、液状油成分（例えば、ミネラルオイル）を抱水性油剤の固化を抑制するために用いる必要はない。液状油成分（例えば、ミネラルオイル）は、抱水性油剤がリオトロピック球状液晶を形成するのを阻害する場合が多いことから、液状油成分を乳化物に対して１０質量％未満の量で含むことが好ましく、より好ましくは９質量％以下、８質量％以下、７質量％以下、６質量％以下、５質量％以下、４質量％以下、３質量％以下、２質量％以下、１質量％以下、０質量％である。

20

【００３９】

ただし、液状油成分（例えば、ミネラルオイル）は、化粧料の成分としての固有の機能を果たす目的で必要である場合がある。この場合には、内相が抱水性油剤であるＯ／Ｗエマルションとは別に、内相が液状油成分（例えば、ミネラルオイル）であるＯ／Ｗエマルションを調製し、これらを混合することが好ましい。このような方法を経て製造され乳化物では、結果的に、液状油成分の配合量が乳化物に対して１０質量％以上である場合もあるが、抱水性油剤のリオトロピック球状液晶が既に十分に形成されているため、特に問題はない。

30

【００４０】

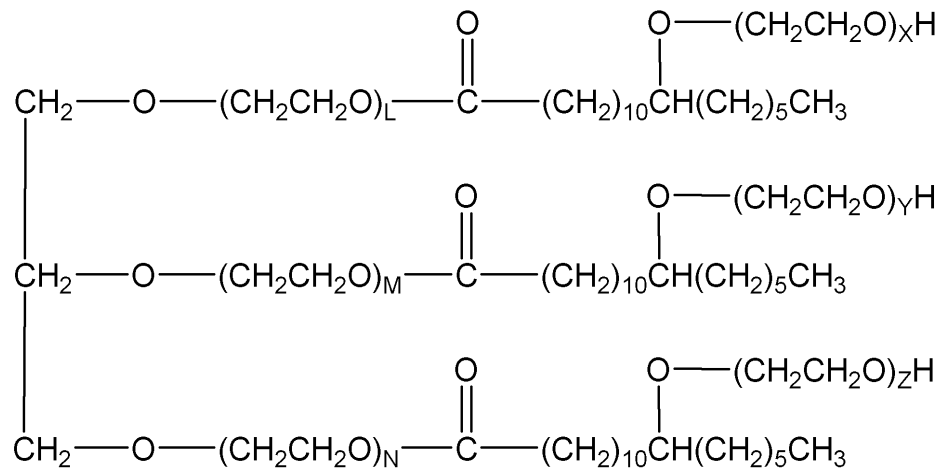
自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質としては、特に限定されないが、下記の一般式１で表されるポリオキシエチレン硬化ひまし油の誘導体、もしくは一般式２で表されるジアルキルアンモニウム誘導体、トリアルキルアンモニウム誘導体、テトラアルキルアンモニウム誘導体、ジアルケニルアンモニウム誘導体、トリアルケニルアンモニウム誘導体、又はテトラアルケニルアンモニウム誘導体のハロゲン塩の誘導体が挙げられる。

【００４１】

一般式１

40

## 【化 1】



10

$$E=L+M+N+X+Y+Z$$

## 【 0 0 4 2 】

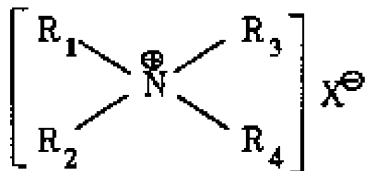
式中、エチレンオキシドの平均付加モル数である E は、3 ~ 100 である。E が過大になると、両親媒性物質を溶解する良溶媒の種類が制限されるため、親水性ナノ粒子の製造の自由度が狭まる。E の上限は好ましくは 50 であり、より好ましくは 40 であり、E の下限は好ましくは 5 である。

20

## 【 0 0 4 3 】

一般式 2

## 【化 2】



30

## 【 0 0 4 4 】

式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、各々独立して炭素数 8 ~ 22 のアルキル基又はアルケニル基であり、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、各々独立して水素又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は F、Cl、Br 又は I である。

## 【 0 0 4 5 】

両親媒性物質としては、リン脂質やリン脂質誘導体等、特に疎水基と親水基とがエステル結合したものを採用してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

リン脂質としては、下記の一般式 3 で示される構成のうち、炭素鎖長 12 の DLPC ( 1, 2 - Dilauroyl - sn - glycerol - 3 - phosphocholine )、炭素鎖長 14 の DMPC ( 1, 2 - Dimyristoyl - sn - glycerol - 3 - phosphocholine )、炭素鎖長 16 の DPPC ( 1, 2 - Dipalmitoyl - sn - glycerol - 3 - phosphocholine ) が採用可能である。

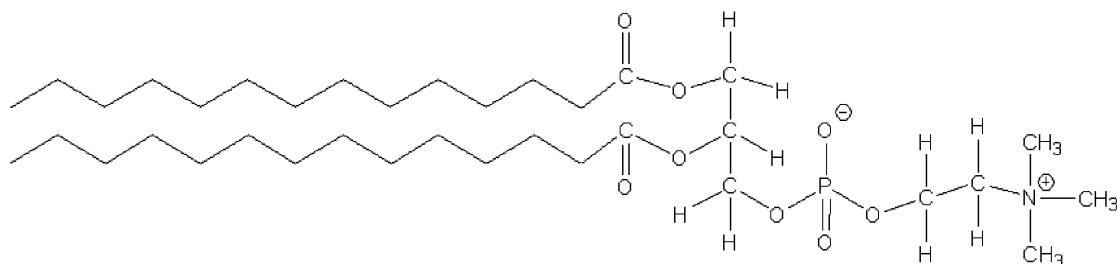
40

## 【 0 0 4 7 】

一般式 3



## 【化 3】



## 【 0 0 4 8 】

10

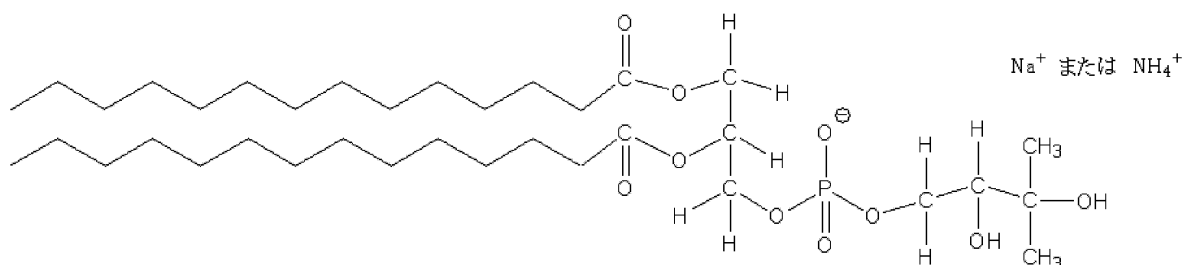
また、下記の一般式 4 で示される構成のうち、炭素鎖長 12 の D L P G ( 1 , 2 - D i l a u r o y l - s n - g l y c e r o - 3 - p h o s p h o - r a c - 1 - g l y c e r o l ) の Na 塩又は NH<sub>4</sub> 塩、炭素鎖長 14 の D M P G ( 1 , 2 - D i m y r i s t o y l - s n - g l y c e r o - 3 - p h o s p h o - r a c - 1 - g l y c e r o l ) の Na 塩又は NH<sub>4</sub> 塩、炭素鎖長 16 の D P P G ( 1 , 2 - D i p a l m i t o y l - s n - g l y c e r o - 3 - p h o s p h o - r a c - 1 - g l y c e r o l ) の Na 塩又は NH<sub>4</sub> 塩を採用してもよい。

## 【 0 0 4 9 】

一般式 4

## 【化 4】

20



## 【 0 0 5 0 】

更に、リン脂質として卵黄レシチン又は大豆レシチン等のレシチンを採用してもよい。

30

## 【 0 0 5 1 】

水酸基を有する重縮合ポリマーは、天然高分子又は合成高分子のいずれであってもよく、乳化剤の用途に応じて適宜選択されてよい。ただし、安全性に優れ、一般的に安価である点で、天然高分子が好ましく、乳化機能に優れる点で以下に述べる糖ポリマーがより好ましい。なお、粒子とは、重縮合ポリマーが単粒子したもの、又はその単粒子同士が連なったもののいずれも包含する一方、単粒子化される前の凝集体（網目構造を有する）は包含しない。

## 【 0 0 5 2 】

糖ポリマーは、セルロース、デンプン等のグルコシド構造を有するポリマーである。例えば、リボース、キシロース、ラムノース、フコース、グルコース、マンノース、グルクロン酸、グルコン酸等の単糖類の中からいくつかの糖を構成要素として微生物が産生するもの、キサンタンガム、アラビアガム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、フコイダン、クインシードガム、トランスガム、ローカストビーンガム、ガラクトマンナン、カードラン、ジェランガム、フコゲル、カゼイン、ゼラチン、デンプン、コラーゲン等の天然高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、セルロース結晶体、デンプン・アクリル酸ナトリウムグラフト重合体、疎水化ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の半合成高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオ

40

50

キシド等の合成高分子が挙げられる。

【0053】

閉鎖小胞体及び粒子は、エマルション形成前では平均粒子径8nm～800nm程度であるが、O/Wエマルション構造においては平均粒子径8nm～500nm程度である。なお、両親媒性物質の閉鎖小胞体及び水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子は、一方のみが含まれても、双方が含まれてもよい。双方が含まれる場合には、例えば、別々に乳化したエマルションを混合してよい。

【0054】

以上の乳化物は、両親媒性物質の二分子膜の層状体を水に分散させ、又は水酸基を有する重縮合ポリマーを水中に単粒子化させ、両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子を含む乳化剤分散液を形成する工程と、

乳化剤分散液と、抱水性油剤を含む油剤とを、抱水性油剤の融点以上の温度にて混合することで、O/Wエマルションを形成する工程と、を有する方法により製造される。

【0055】

閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子を十分に形成することで、十分な粒子径を有する、リオトロピック球状液晶の状態である油相が得られる。このような方法としては、上記の両親媒性物質及び/又は水酸基を有する重縮合ポリマーを分散媒（つまり水）中に添加して長時間に亘って攪拌する、両親媒性物質を良溶媒に溶解した後、その溶液を水と混合する等が挙げられる（例えば、特開2006-241424号公報参照）。これにより、前述の特性（特に、化粧品に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）がより向上するとともに、塗布対象への広がり（伸びの良さ）が飛躍的に向上する。具体的に、上記工程は、乳化剤分散液中の閉鎖小胞体又は粒子が8nm以上800nm以下の平均粒子径を示すまで行うことが好ましい。

【0056】

単粒子化は、重縮合ポリマー粒子の結合体を含む顆粒を、水に分散して分散液を調製した後、顆粒を膨潤し、更に顆粒に由来する水素結合を可逆的条件下で切断することで、結合体の高次構造が緩和された緩和物を生成し、時間を置いた後、結合体内の水素結合を切断し、重縮合ポリマー粒子を水中に分離することで行われることが好ましい。この過程を経ない場合、重縮合ポリマー粒子（単粒子～数個の単粒子の集合）が十分には得られにくい（比較例参照）。

【0057】

O/Wエマルションを形成する工程において、油剤に含まれる液状油成分の配合量は、乳化物に対して10質量%未満であることが好ましい。これにより、液状油成分によるリオトロピック球状液晶化の障害が抑制される。液状油成分が多量に必要な場合には、液状油成分の乳化物を別途調製し、本発明の乳化物と混合することが好ましい。

【0058】

O/Wエマルションを形成する工程において、抱水性油剤の配合量が、乳化物に対して10質量%超であることが好ましい。これにより、乳化物の特性（特に、化粧品に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）をより向上することができる。

【0059】

また、O/Wエマルションを形成した後は、内相の液晶形成を阻害しないよう、エマルションを徐々に冷却することが好ましい。特に限定されないが、1時間あたり30～120程度の速度で冷却すればよい。

【0060】

本発明は、以上の乳化物を含み、皮膚又は毛髪に適用される化粧料を包含する。本発明に係る化粧料は、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子を含むことで、内相の抱水性油剤がリオトロピック球状液晶を形成し、これにより、乳化物の特性（特に、化粧品に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）を向上することができる。

## 【 0 0 6 1 】

化粧料の具体的な形態は、特に限定されないが、クリーム、乳液、化粧水、美容液、洗顔料、クレンジング、ボディソープ等の皮膚用化粧料、シャンプー、リンス、コンディショナー、トリートメント、スタイリング剤、パーマ・カラーの前後処理剤等の髪用化粧料、化粧品と類似した剤型で薬事法の対象外の製品（いわゆる、雑品）であってよい。化粧料に対する要求に応じて、化粧料は乳化物に加え、適宜他の成分を含んでよい。

## 【 0 0 6 2 】

本発明に係る化粧料の製造方法は、以上の方法で製造された乳化物を化粧料に加工する工程を有する。加工は、特に限定されず、適宜行えばよい。具体的に、加工する工程は、乳化物を水で希釈する工程を有してよい。界面活性剤の場合、O/Wエマルジョンに水を加えると、油相に可逆的に吸着していた界面活性剤が脱離し、乳化状態が不安定化し、液晶構造が破壊されてしまう。しかし、本発明では、閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子が油に不可逆的に付着して乳化するため、希釈の有無にかかわらず、乳化状態が安定であり、液晶構造が維持される。これにより、乳化物を油が高濃度であるように製造しておき、乳化物を流通等し、化粧料の製造時に適宜希釈するという化粧料の製造が可能になる。

10

## 【 0 0 6 3 】

また、加工する工程は、上記した乳化物に、液状油成分（例えば、ミネラルオイル）の乳化物を加える工程を有してよい。前述のように、液状油成分は、化粧料において必要とされる場合があるが、抱水性油剤とともに乳化させると、抱水性油剤のリオトロピック球状液晶化を阻害してしまう。そこで、抱水性油剤の乳化物に、液状油成分（例えば、ミネラルオイル）の乳化物を混合することで、リオトロピック球状液晶による効果を享受しながら、必要量の液状油成分を使用することができる。

20

## 【 0 0 6 4 】

また、本発明は、自発的に閉鎖小胞体を形成する両親媒性物質により形成された閉鎖小胞体及び/又は水酸基を有する重縮合ポリマーの粒子の、抱水性油剤を含む油相の液晶のリオトロピック球状化への使用も包含する。

## 【実施例】

## 【 0 0 6 5 】

## &lt; 実施例 1 &gt;

水 1 3 9 . 0 g にレシチン 1 . 0 g を加えて攪拌した。この攪拌液 1 0 0 g を 8 0 に加熱し、温水 4 0 g を加え、更に 8 0 のセタノール 6 0 g を加えた。この液を、ホモミキサーにより 6 0 0 0 r p m、8 0、1 0 分間に亘って攪拌し、乳化を行った。その後、1 5 分間かけて放冷し、更に 3 5 まで水冷することで、乳化物を調製した。

30

## 【 0 0 6 6 】

図 1 は、本実施例で調製した乳化物の同一視野（倍率 2 0 0 倍）における全光顕微鏡写真（a）及び同一視野における偏光顕微鏡写真（b）である。（a）において断面円形に観察される内相の大部分が、（b）において黒十字ニコルを示しており、リオトロピック球状液晶が形成されていることが認められる。なお、1 . 0  $\mu$  m 以上の断面長径を有する内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、9 3 %であった。また、上記乳化物について、レーザー回折散乱式粒度分布計（島津製作所 S A L D 2 1 0 0）により算出した平均粒子径は、1 0  $\mu$  mであった。

40

## 【 0 0 6 7 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

乳化を、ホモミキサーを用いず、7 0 で 5 分間に亘り静置した点を除き、実施例 1 と同様の手順で、乳化物を調製した。

## 【 0 0 6 8 】

図 2 は、本実施例で調製した乳化物の同一視野（倍率 2 0 0 倍）における全光顕微鏡写真（a）及び同一視野における偏光顕微鏡写真（b）である。（a）において断面円形に観察される内相の一部分が、（b）において黒十字ニコルを示しており、リオトロピック球状液晶が形成されていることが認められる。なお、1 . 0  $\mu$  m 以上の断面長径を有する

50

内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、92%であった。また、上記乳化物について、レーザー回折散乱式粒度分布計（島津製作所 SALD 2100）により算出した平均粒子径は、1  $\mu\text{m}$ であった。

【0069】

（比較例）

80 の水 139.9 g にアルカシーラン 0.1 g を加えて攪拌した。この攪拌液 100 g に 80 のセタノール 60 g を加えた。この液を、ホモミキサーにより 6000 rpm、80、5 分間に亘って攪拌し、乳化を行った。その後、4000 rpm で攪拌しながら 10 分間かけて 40 まで冷却し、更に 25 まで水冷することで、乳化物を調製した。

10

【0070】

図 3 は、本比較例で調製した乳化物の同一視野（倍率 200 倍）における全光顕微鏡写真（a）及び同一視野における偏光顕微鏡写真（b）である。（a）において外相から分離した内相自体があまり観察されず、（b）において黒十字ニコルは確認されなかった。このことから、本比較例では、重縮合ポリマーの粒子が形成されず、結果的に抱水性油剤のリオトロピック球状液晶化が起こらなかったことが分かる。

【0071】

〔評価〕

6 人のパネラに、各乳化物約 0.5 g を、前腕内側部分の皮膚に適用させ、その時及びその後の使用感について、3 段階（○：良、△：普通、×：悪）で評価させた。この結果を表 1 に示す。

20

【0072】

【表 1】

パネラ	評価項目	実施例 1	実施例 2	比較例
A	しっとり	○	△	△
	滑らかさ	○	○	×
	伸びの良さ	○	×	×
	膜感	○	○	△
	肌のきめ	○	○	△
B	しっとり	○	△	×
	滑らかさ	○	×	×
	伸びの良さ	○	×	×
	膜感	○	△	×
	肌のきめ	△	△	×
C	しっとり	○	○	×
	滑らかさ	○	△	×
	伸びの良さ	○	△	△
	膜感	△	△	×
	肌のきめ	△	△	×
D	しっとり	○	△	×
	滑らかさ	○	×	×
	伸びの良さ	○	×	×
	膜感	○	△	×
	肌のきめ	△	○	×
E	しっとり	△	△	×
	滑らかさ	○	×	×
	伸びの良さ	○	×	×
	膜感	○	△	×
	肌のきめ	△	△	×
F	しっとり	○	○	×
	滑らかさ	○	×	×
	伸びの良さ	○	×	×
	膜感	○	○	×
	肌のきめ	△	△	×

10

20

30

## 【0073】

また、上記各パネラに、各乳化物約 0.5 g を髪に適用させ、その時及びその後の使用感について評価させたところ、表 1 と同様の結果であった。

## 【0074】

上記結果から、いわゆる三相乳化により、内相の抱水性油剤がリオトロピック球状液晶を形成し、これにより、乳化物の特性（特に、化粧料に用いられたときの皮膚や毛髪の上でのしっとり感や膜感、皮膚のきめ等）を向上できることが分かった。特に、三相乳化に寄与する閉鎖小胞体又は重縮合ポリマーの粒子を十分に形成することで、粒子径の大きい内相を形成でき、これにより上記の特性がより向上するとともに、塗布対象への広がり（伸びの良さ）が飛躍的に向上することも分かった。

40

## 【0075】

## &lt; 実施例 3 &gt;

エマルション形成後の冷却を、放冷を行わず、全工程を攪拌しながら水冷して行った点を除き、実施例 1 と同様の手順で乳化物を調製した。図 4 は、本実施例で調製した乳化物の同一視野（倍率 200 倍）における全光顕微鏡写真（a）及び同一視野における偏光顕微鏡写真（b）である。（a）において断面円形に観察される内相の一部分が、（b）に

50

において黒十字ニコルを示しており、リオトロピック球状液晶が形成されていることが認められる。なお、乳化した内相の割合自体が小さく、また、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の断面長径を有する内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、 $30\%$ にとどまった。このことから、エマルション形成後の冷却を徐々に行うことが、乳化及びリオトロピック球状液晶の形成のために重要であることが分かった。調製した乳化物について、実施例 1 と同様の手順で評価した結果を表 2 に示す。

【0076】

< 実施例 4 ~ 6 >

実施例 4 では、水の量を  $159.0\text{ g}$ 、セタノールの量を  $40\text{ g}$  とし、実施例 5 では、水の量を  $179.0\text{ g}$ 、セタノールの量を  $20\text{ g}$  とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で乳化物を調製した。また、実施例 6 では、セタノールの代わりにステアリルアルコールを用いた点を除き、実施例 1 と同様の手順で乳化物を調製した。調製した乳化物について、実施例 1 と同様の手順で評価した結果を表 2 に示す。

【0077】

図 5 ~ 7 は、それぞれ実施例 4 ~ 6 で調製した乳化物の同一視野（倍率  $200$  倍）における全光顕微鏡写真（a）及び同一視野における偏光顕微鏡写真（b）である。図 5 ~ 7 のいずれでも、（a）において断面円形に観察される内相の大部分が、（b）において黒十字ニコルを示しており、リオトロピック球状液晶が形成されていることが認められる。なお、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の断面長径を有する内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合は、実施例 4 及び 5 で  $90\%$ 、実施例 6 で  $91\%$  であった。また、上記乳化物について、レーザー回折散乱式粒度分布計（島津製作所 SALD 2100）により算出した平均粒子径は、実施例 4 及び 5 で  $5\text{ }\mu\text{m}$ 、実施例 6 で  $10\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0078】

10

20

【表 2】

パネラ	評価項目	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
A	しっとり	○	○	○	○
	滑らかさ	△	○	○	○
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	○	○	○	○
	肌のきめ	△	△	△	△
B	しっとり	△	△	△	△
	滑らかさ	×	○	○	△
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	△	○	△	○
	肌のきめ	△	△	△	△
C	しっとり	○	○	○	○
	滑らかさ	×	○	○	○
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	○	○	○	○
	肌のきめ	△	△	△	△
D	しっとり	○	○	○	○
	滑らかさ	△	○	○	○
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	○	○	○	○
	肌のきめ	△	△	△	△
E	しっとり	○	○	○	○
	滑らかさ	△	○	○	○
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	△	○	○	○
	肌のきめ	×	△	△	△
F	しっとり	○	○	○	○
	滑らかさ	△	○	○	○
	伸びの良さ	△	○	○	○
	膜感	△	○	○	○
	肌のきめ	△	○	○	○

10

20

30

## 【0079】

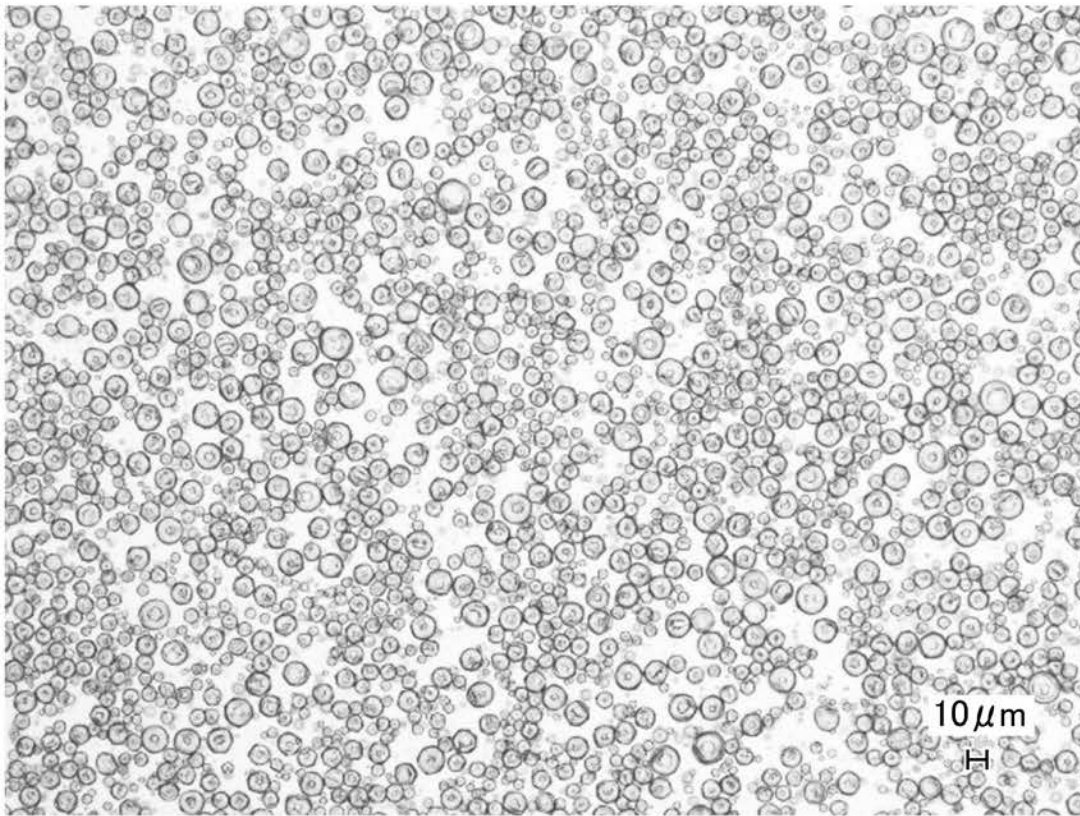
実施例 1 及び 3 の対比から、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の断面長径を有する内相において、リオトロピック球状液晶の状態である油相の割合が高いことで、滑らかさ、伸びの良さ、膜感、肌のきめといった特性をより向上できることが分かった。

## 【0080】

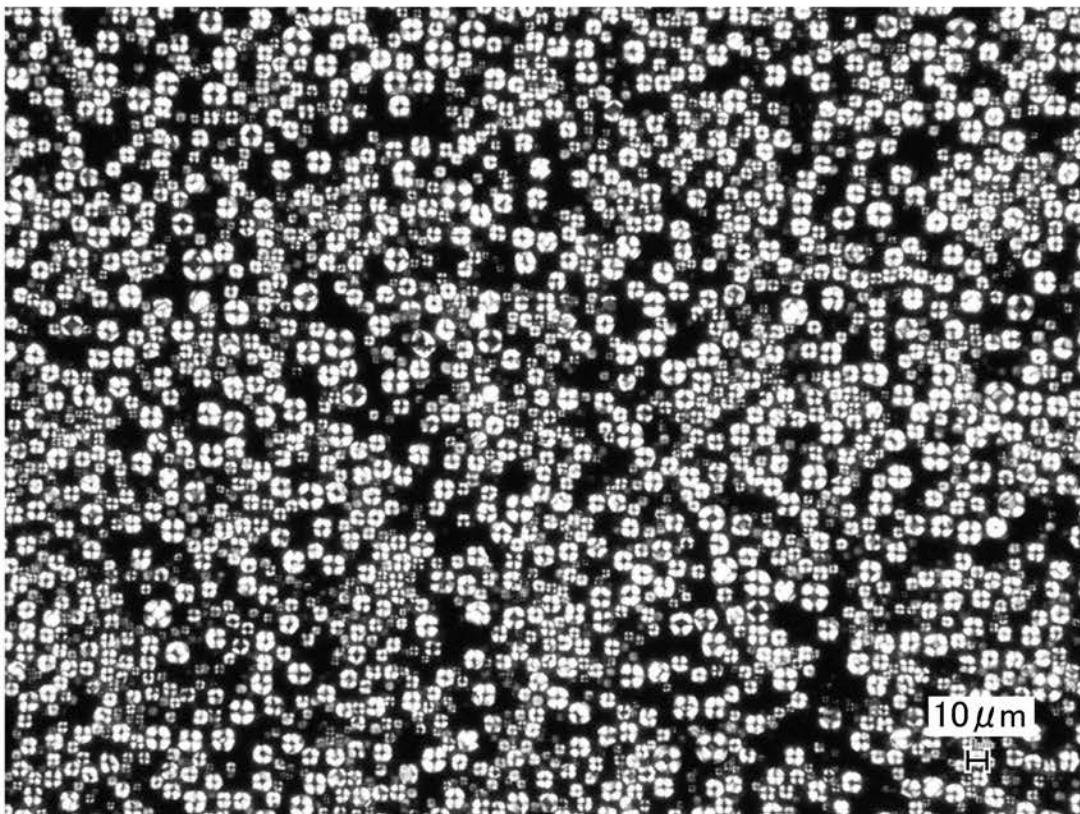
実施例 6 より、セタノールが好ましいものの、それに限らず種々の抱水性油剤が本発明において使用できることが分かった。また、実施例 1、4 及び 5 の対比から、抱水性油剤の量が多いことで、しっとり感や肌のきめ等の特性をより向上でき、特に乳化物に対して 10% 超であることで、膜感を一層向上できることが分かった。

40

【図 1】



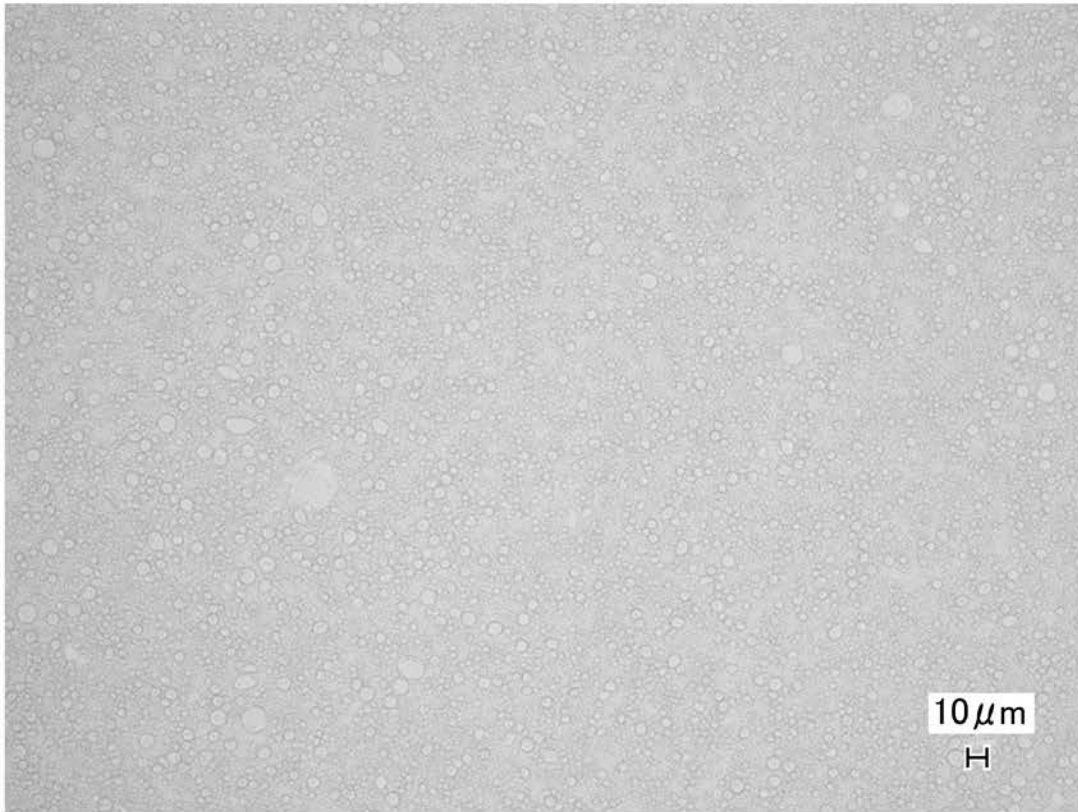
(a)



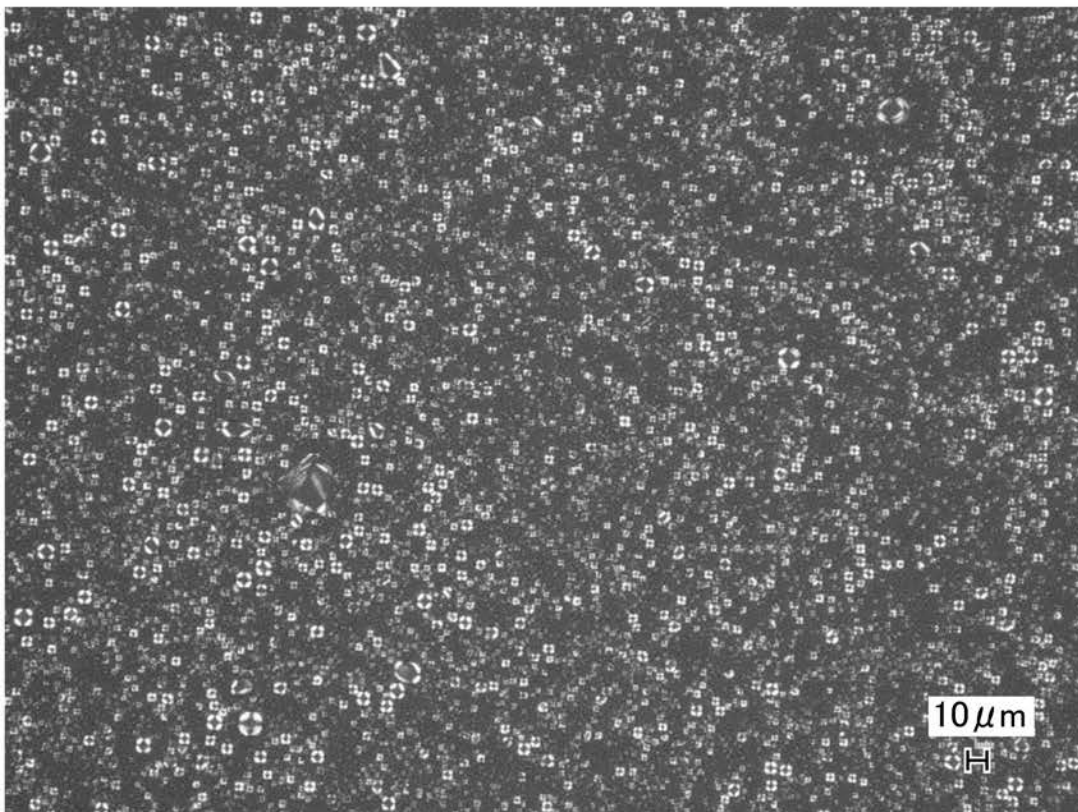
(b)



【図 2】

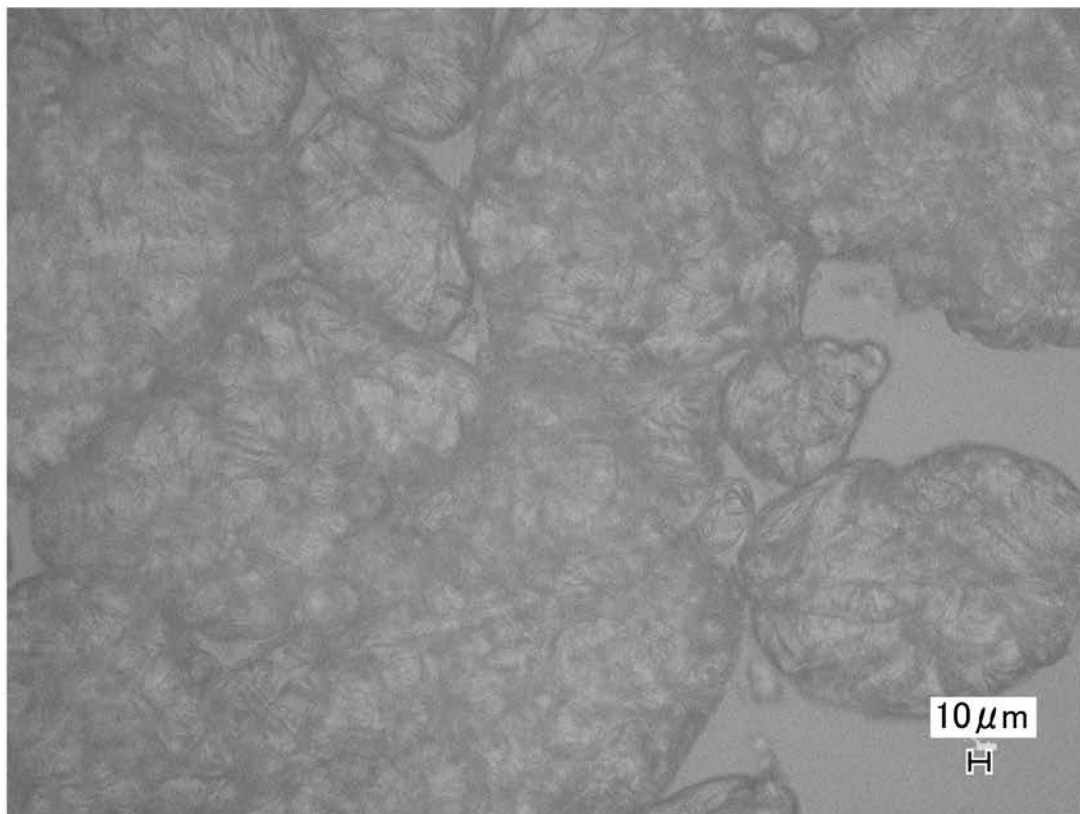


(a)

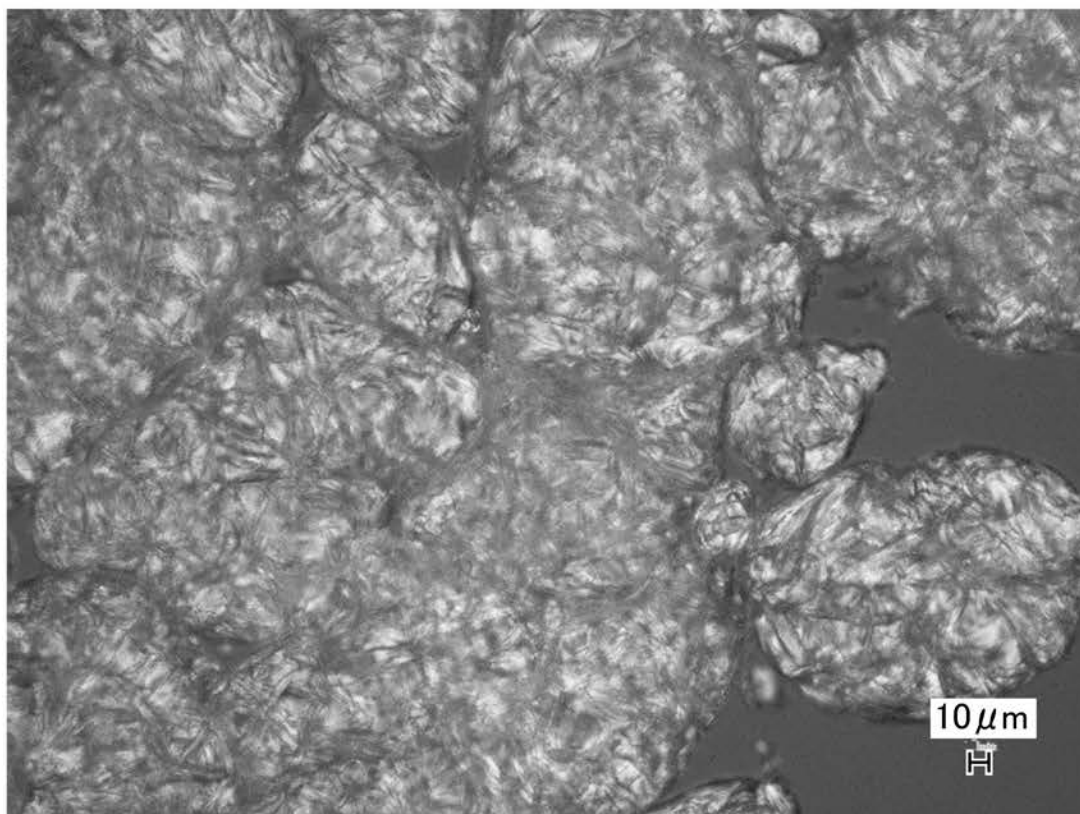


(b)

【 図 3 】

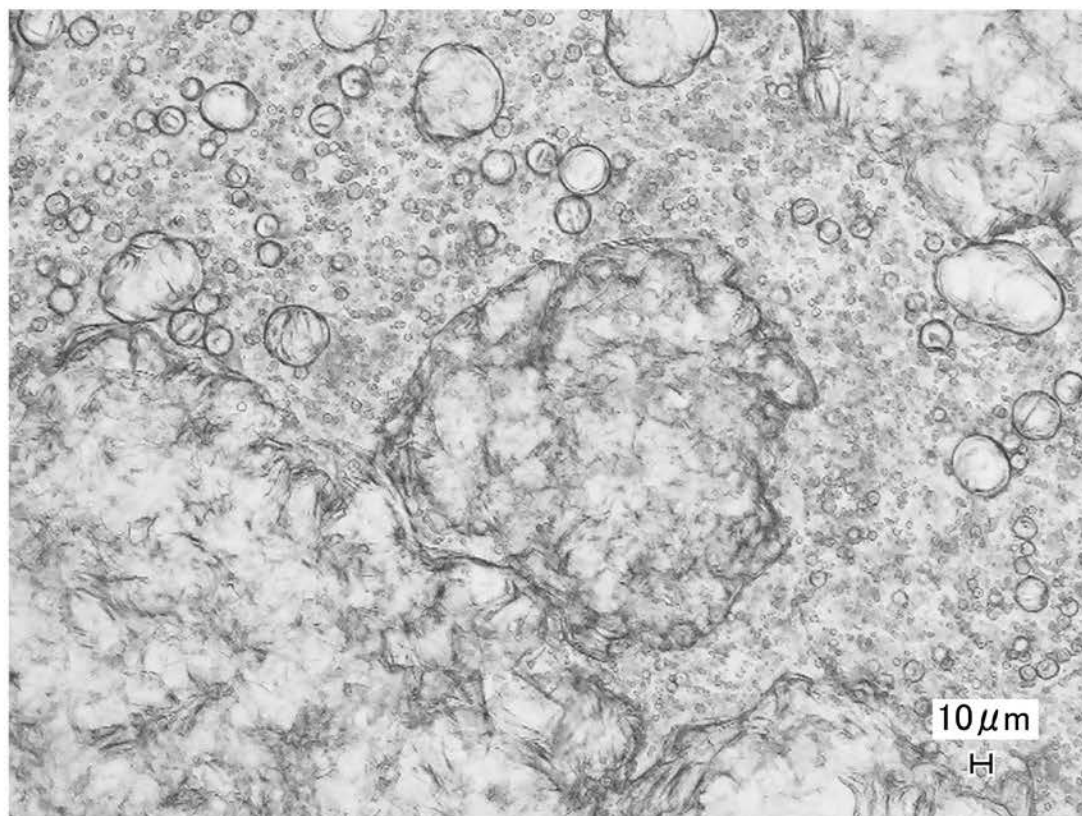


(a)

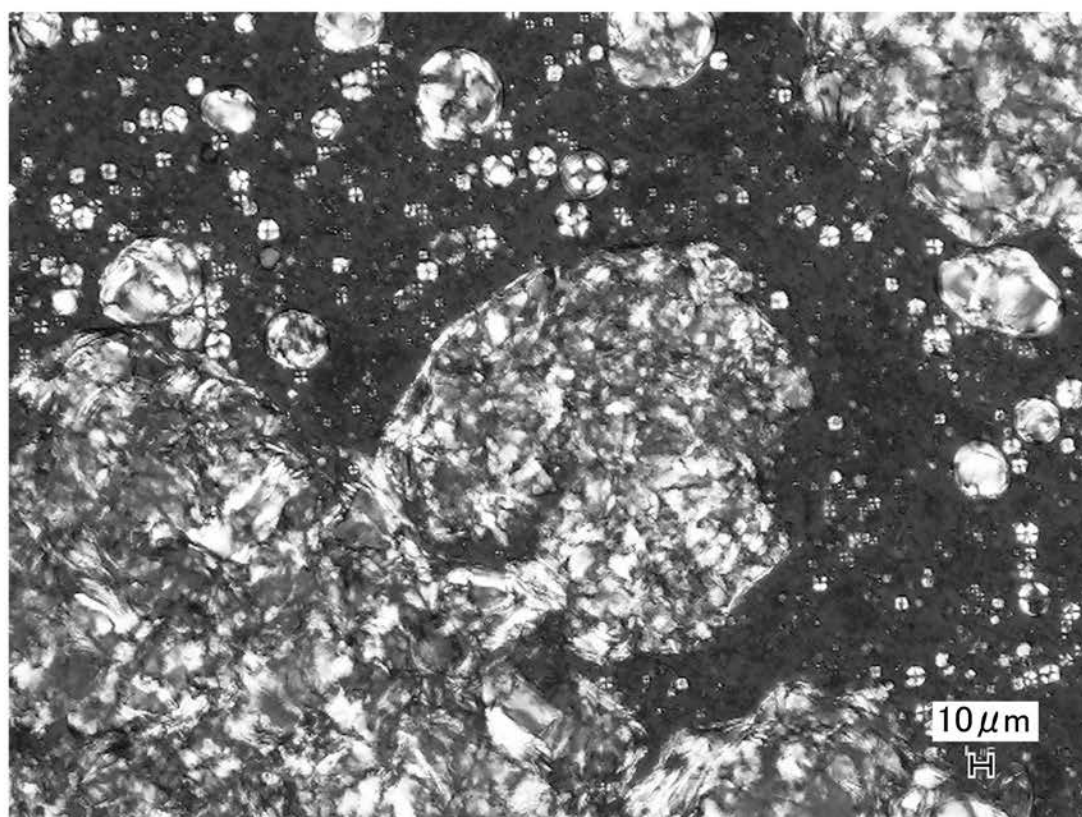


(b)

【 図 4 】

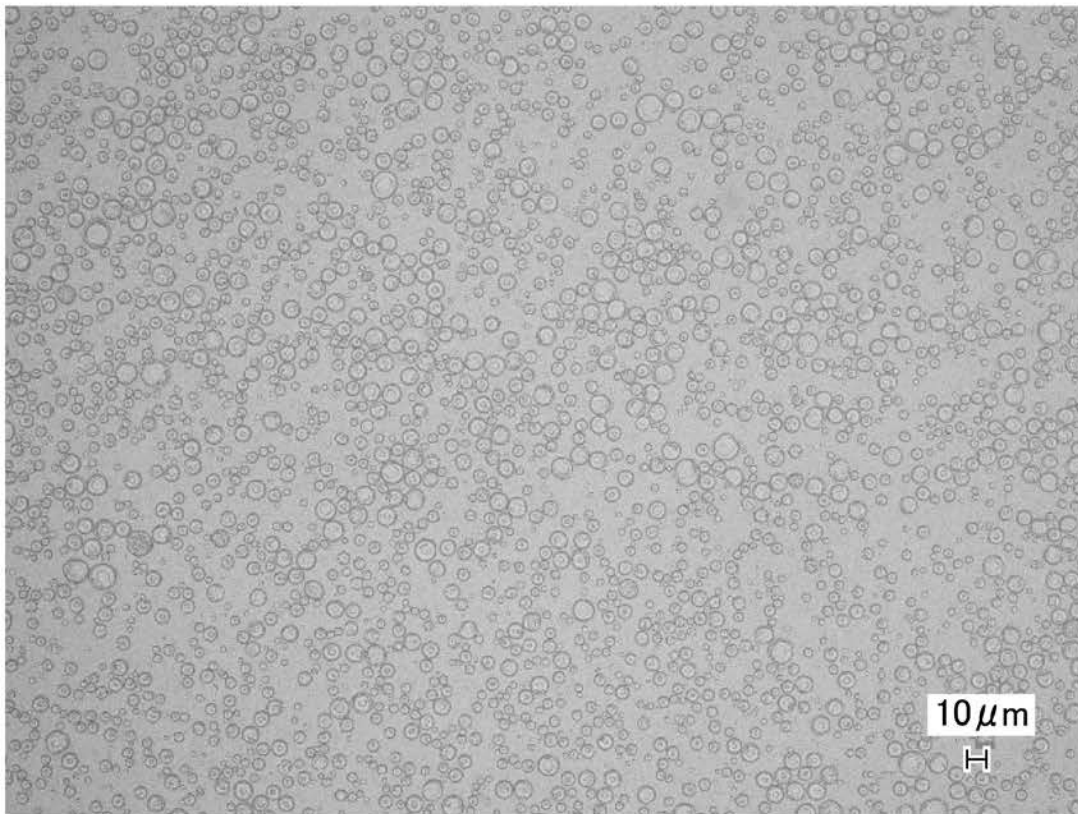


(a)

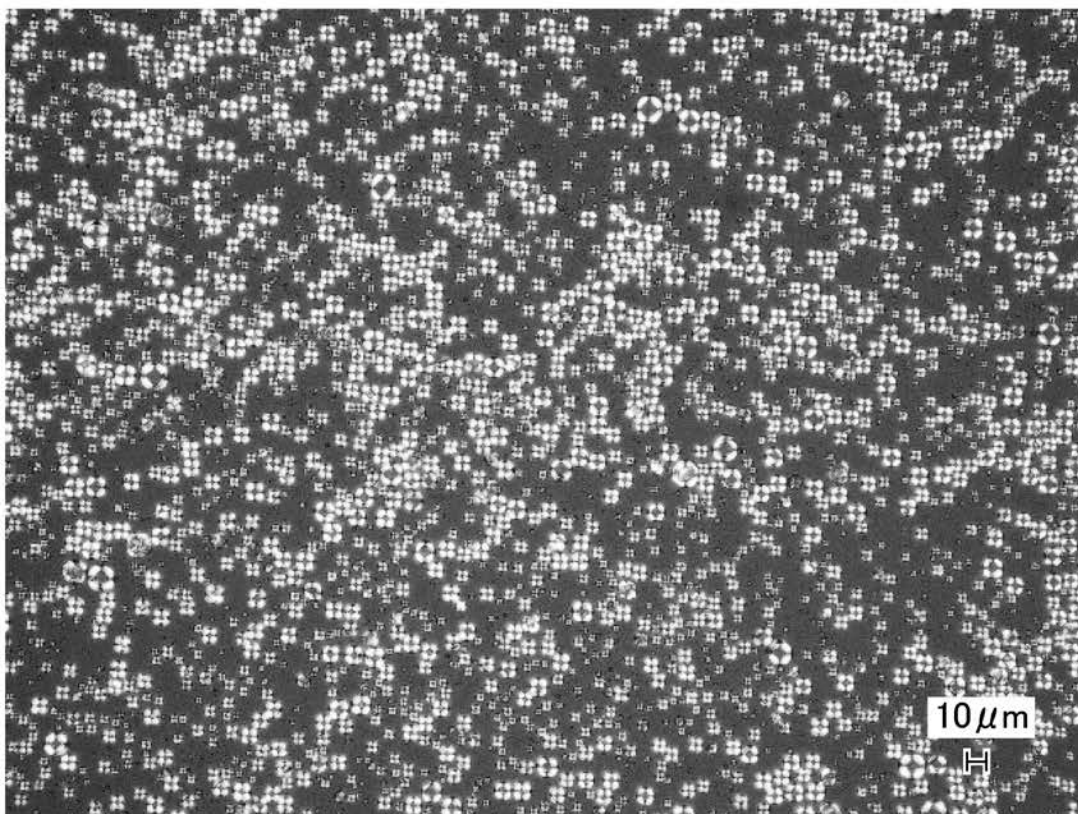


(b)

【図 5】



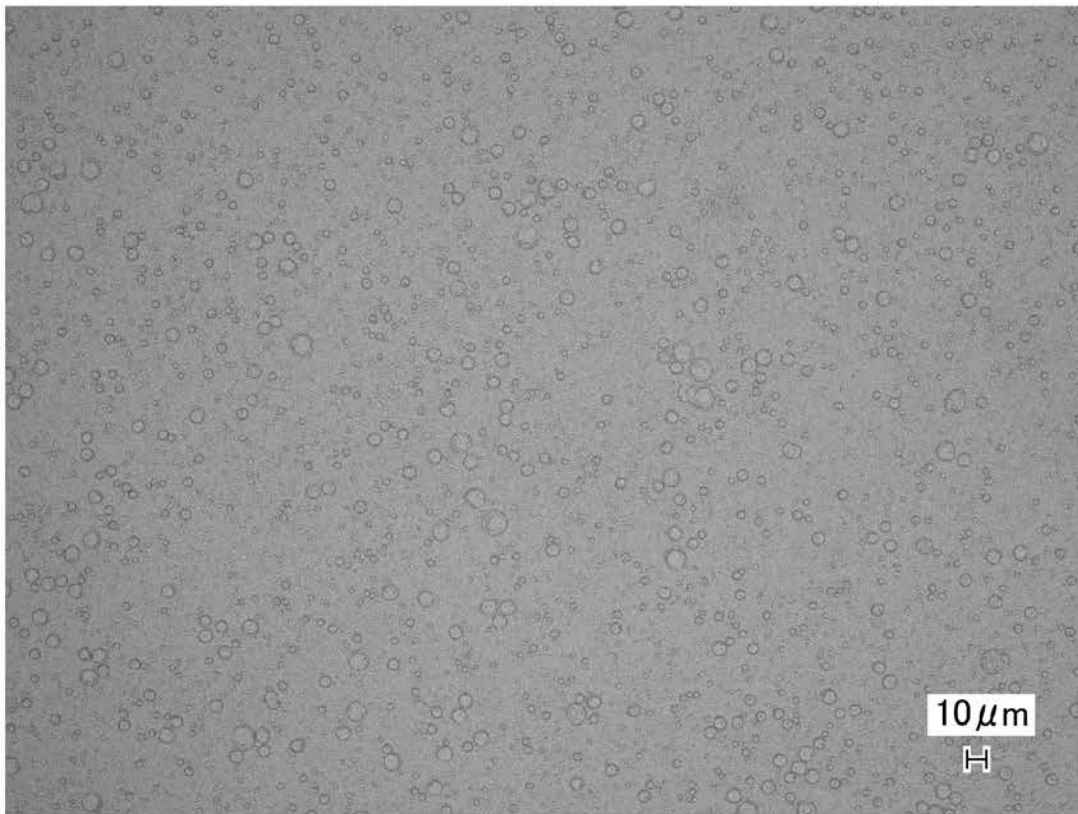
(a)



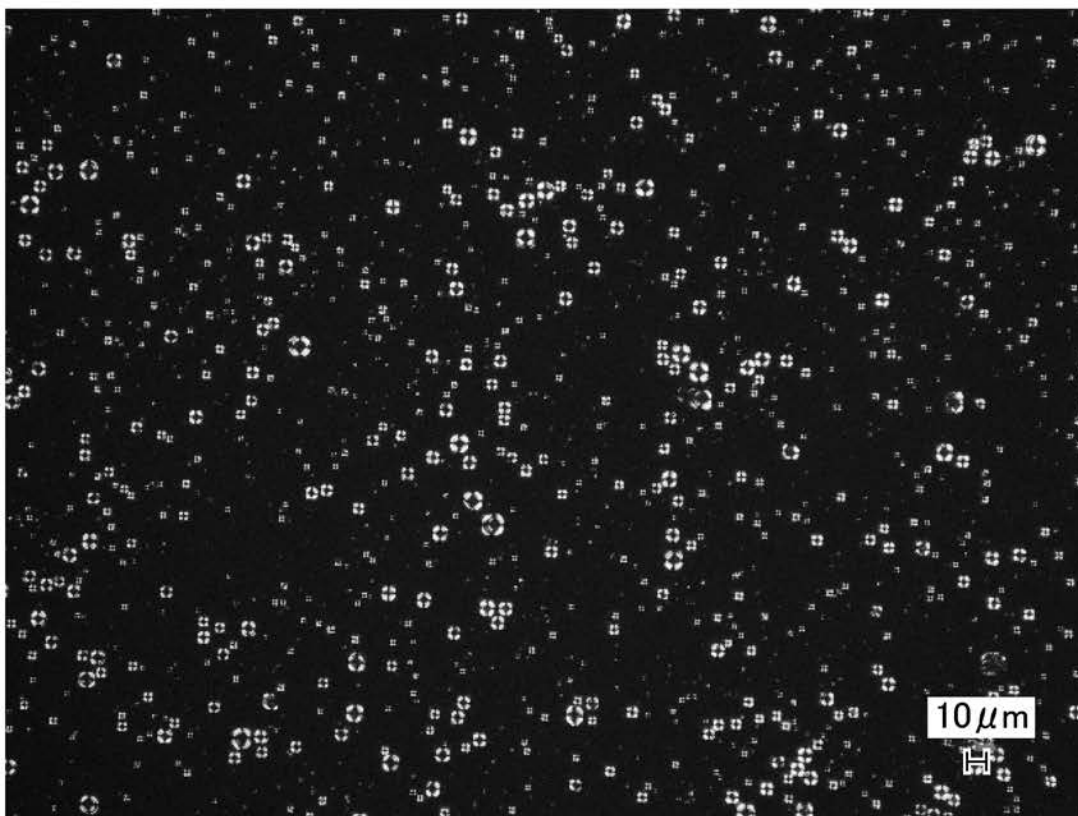
(b)



【図 6】

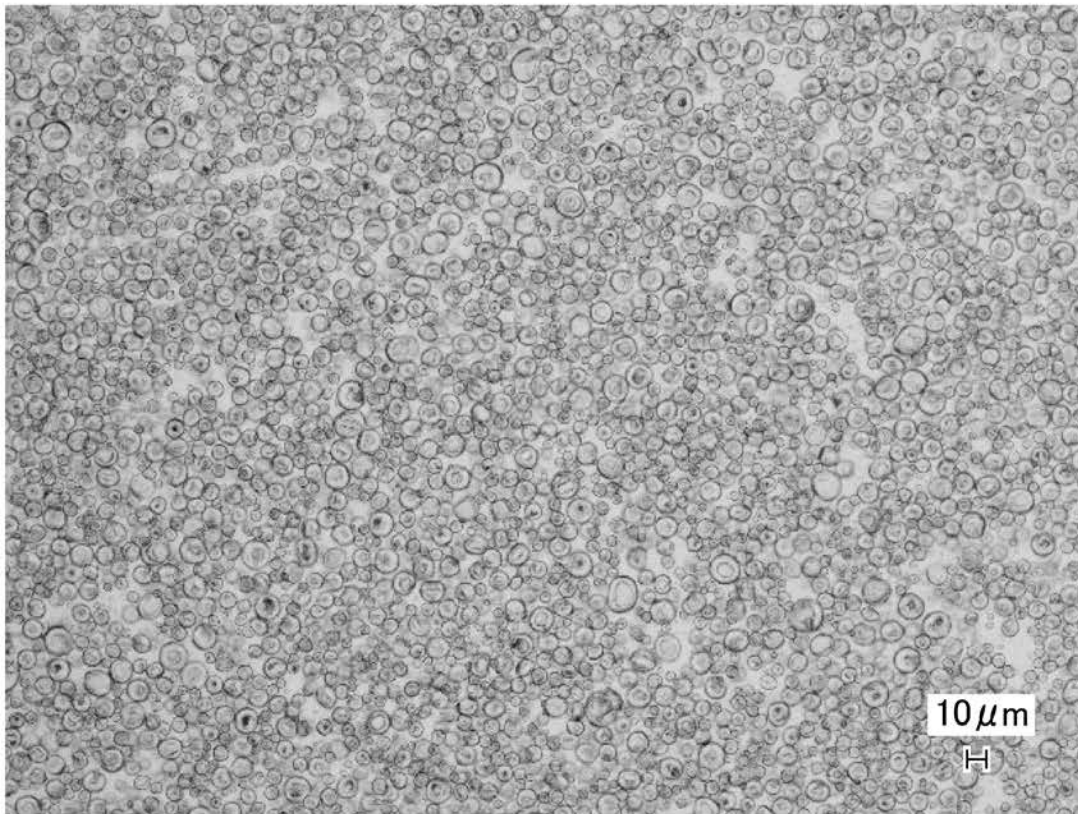


(a)

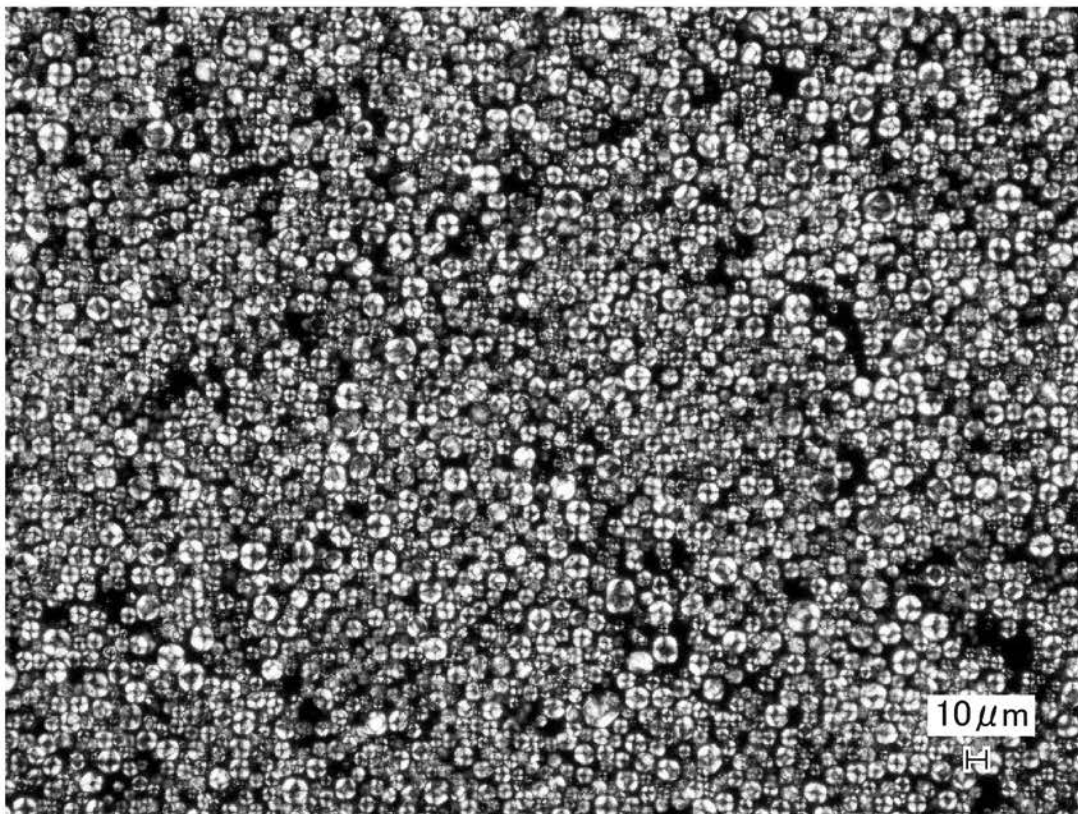


(b)

【図 7】



(a)



(b)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)	A 6 1 Q 19/00	

(72)発明者 今井 洋子  
神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目 2 7 番 1 号 学校法人神奈川大学内

(72)発明者 山下 和也  
福岡県福岡市博多区博多駅前二丁目 1 9 番 2 7 号 株式会社東洋新薬内

(72)発明者 吉田 健志  
福岡県福岡市博多区博多駅前二丁目 1 9 番 2 7 号 株式会社東洋新薬内

(72)発明者 中村 成見  
福岡県福岡市博多区博多駅前二丁目 1 9 番 2 7 号 株式会社東洋新薬内

F ターム(参考) 4C083 AC071 AC072 AD211 AD572 BB01 BB13 BB53 CC33 DD33