(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3622832号
(P3622832)
(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]　F I
A61K 7/48　A61K 7/48
A61K 7/00　A61K 7/00 R
A61K 7/00 T

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-113017
(22)出願日　平成11年4月21日(1999.4.21)
(65)公開番号　特開2000-302662(P2000-302662A)
(43)公開日　平成12年10月31日(2000.10.31)
審査請求日　平成13年8月31日(2001.8.31)

前置審査

(73)特許権者　000135324
株式会社ノエビア
兵庫県神戸市中央区港島中町６丁目１３番地の１
(74)代理人　594044059
小川　篤子
(72)発明者　岩本　敦弘
滋賀県八日市市岡田町字野上１１２－１
株式会社ノエビア　製品研究所内

審査官　福井　悟

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カプセル含有ゲル状化粧料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

寒天１重量部に対しアルギン酸の多価金属塩を０．５～２．０重量部により形成されるカプセルに化粧料成分を内包又は含浸させ、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールを含有する水溶性ゲル中に分散して成る、カプセル含有ゲル状化粧料。

【請求項２】

寒天１重量部に対しアルギン酸の多価金属塩を０．５～２．０重量部及びデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上により形成されるカプセルに化粧料成分を内包又は含浸させ、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールを含有する水溶性ゲル中に分散して成る、カプセル含有ゲル状化粧料。

【請求項３】

化粧料成分が油性成分であることを特徴とする、請求項１又は請求項２に記載のカプセル含有ゲル状化粧料。

【請求項４】

水酸化ナトリウムの含有量が、水溶性ゲル重量に対し０．０１～１．００重量％であることを特徴とする、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のカプセル含有ゲル状化粧料。

【請求項５】

水溶性ゲルが、アクリル酸系重合体より選ばれる１種又は２種以上を含有して成ることを特徴とする、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のカプセル含有ゲル状化粧料。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、わずかな剪断により容易に崩壊するカプセルを水溶性ゲル中に安定に分散して成り、皮膚に塗布したり、ポンプ容器にて吐出した際にカプセルが容易に崩壊して内包成分を放出することのできるカプセル含有ゲル状化粧料に関する。さらに詳しくは、寒天、アルギン酸の多価金属塩、或いはさらにデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上により形成されるカプセルに化粧料成分を内包又は含浸させ、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールを含有する水溶性ゲル中に分散して成る、カプセル含有ゲル状化粧料に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液状又はゲル状の水相に、油性成分等の疎水性物質を高分子化合物によりカプセル化して分散配合する技術は古くから用いられている。その際、カプセルを形成する高分子化合物として、皮膚に対する刺激性の低いものが求められてきた。アルギン酸は海藻より得られる多糖類であり、カルシウム等の多価金属により架橋されてゲル化することから、アルギン酸カルシウムによる球状カプセルを含有する皮膚化粧料（特開昭６３－１３９１０８号公報）や、アルギン酸カルシウムにより疎水性物質を内包するマイクロカプセル（特開昭６０－２３８１３９号公報）等が提案されている。
【０００３】しかしながら、アルギン酸の多価金属塩によるカプセルは崩壊性に劣り、これを分散して成る化粧料を皮膚に塗布した際、内包させた化粧料成分が十分放出されずにそれらの効果を発揮させることができないばかりか、皮膚に対し刺激性を与える原因となっていた。また、ポンプ容器にて吐出する製剤形態とした場合、吐出の際に未崩壊のカプセルや、大きなカプセル膜残片が残存する結果、ポンプの目詰まりを起こす原因となっていた。一方、カプセルの崩壊性を上げるためカプセル膜の強度を下げると、水相に分散する際にカプセルの崩壊が生じたり、カプセルの安定な分散状態を維持することが困難であるといった問題があった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
そこで本発明においては、わずかな剪断により容易に崩壊するカプセルを水溶性ゲル中に安定に分散することを可能とし、皮膚に塗布したり、ポンプ容器にて吐出した際にカプセルが容易に崩壊して内包成分を放出することができ、皮膚に刺激を与えたり、ポンプの目詰まりの原因となるようなカプセル膜残片の残存しないカプセル含有ゲル状化粧料を提供することを目的とした。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記の課題を解決するため種々検討したところ、寒天、アルギン酸の多価金属塩、或いはさらにデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上により形成されるカプセルに化粧料成分を内包又は含浸させ、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールを含有する水溶性ゲル中に分散することにより、良好な結果が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。
【０００６】
すなわち本発明に係るカプセル含有ゲル状化粧料は、寒天とアルギン酸の多価金属塩により形成されるカプセルに化粧料成分を内包又は含浸させ、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールを含有する水溶性ゲル中に分散させて成る。カプセル膜形成成分として、さらにデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上を加えてもよい。
【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明においては、アルギン酸の多価金属塩と寒天によりカプセルを形成する。アルギン

酸の多価金属塩としては、カルシウム塩，ストロンチウム塩，バリウム塩等のマグネシウム以外のアルカリ土類金属塩、亜鉛塩，アルミニウム塩等が挙げられる。これらは、化粧料用原料として市販されているアルギン酸ナトリウム（分子量１万～２０万程度）に塩化カルシウム等の前記多価金属の塩化物等を添加して得ることができる。本発明には、前記アルギン酸の多価金属塩より１種又は２種以上を選択して用いる。

【０００８】

本発明においてカプセル膜形成成分として用いる寒天についても、分子量が１万～２０万程度の化粧料用原料として市販されているものが使用できる。カプセル膜中におけるアルギン酸の多価金属塩及び寒天の含有量としては、それぞれ０．０１～１０．０重量％とするのが適切であり、前者の後者に対する重量比は、０．５～２．０の範囲とするのが好ましい。

【０００９】

さらに本発明においては、カプセル膜形成成分としてデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上を加えることができる。前記共重合体は、デンプンにアクリルアミド及びアクリル酸ナトリウム，アクリル酸アルミニウム等のアクリル酸塩をグラフト共重合して得られるものであり、「ＷＡＴＥＲ－ＬＯＣＫ　Ｄ－２２３」の商品名で市販されているトウモロコシデンプン・アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合体等が使用できる。カプセル膜中における前記共重合体の１種又は２種以上の配合量としては、０．０１～５．０重量％程度とするのが好ましい。また本発明で用いるカプセル膜を調製する際、雲母，セリサイト，酸化チタン等の粉体を添加してもよい。

【００１０】

本発明においては、上記のようにアルギン酸の多価金属塩及び寒天、或いはさらにデンプン・アクリルアミド・アクリル酸塩共重合体の１種又は２種以上を加えて形成したカプセルに、化粧料成分を内包させる。また前記成分により多孔性粒体としたカプセルに、化粧料成分を含浸させてもよい。内包又は含浸させる化粧料成分としては、化粧料用油、ビタミンＥ，ビタミンＡ及びこれらの誘導体等の油溶性ビタミン類、油溶性紫外線吸収剤等の疎水性物質を用いるのが好ましい。化粧料成分のカプセルへの内包又は含浸は、液中硬化被膜カプセル化法等の一般的な方法により行うことができる。なお本発明においては、カプセルは粒径０．５ｍｍ～３．０ｍｍ程度の大きさとするのが適当である。

【００１１】

続いて本発明においては、上記に記載したようにして調製したカプセルを、水溶性ゲル中に分散する。かかる水溶性ゲルには、水酸化ナトリウム及び炭素数３～６の二価アルコールの１種又は２種以上を含有させる。水酸化ナトリウムの水溶性ゲルへの配合量は、０．０１～１．０重量％とするのが好ましい。また、炭素数３～６の二価アルコールとしては、１，２－プロパンジオール，１，３－ブタンジオール，１，２－ペンタンジオール，１，２－ヘキサンジオール等が挙げられ、これらより１種又は２種以上を選択して用いる。これらのうち、特に１，３－ブタンジオールが好ましく用いられる。炭素数３～６の二価アルコールの１種又は２種以上の水溶性ゲルへの配合量としては、５．０～３０．０重量％とするのが好ましい。

【００１２】

本発明においてカプセルの分散媒とする水溶性ゲルは、増粘性を有する水溶性高分子を含有させることにより得ることができる。かかる水溶性高分子としては、グアーガム，ローカストビーンガム等の植物系多糖類、キサンタンガム，カードラン等の微生物系多糖類、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系半合成高分子、カルボキシメチルデンプン，メチルデンプン等のデンプン系半合成高分子、カルボキシビニルポリマー，ポリアクリル酸等のビニル系合成高分子等が挙げられ、これらより１種又は２種以上を選択して用いる。これらの中でも、水酸化ナトリウムにより中和することによって増粘するカルボキシビニルポリマー，ポリアクリル酸，アクリル酸・メタクリル酸エステル共重合体等のアクリル酸系重合体が好ましく使用できる。

【００１３】

なお上記の水溶性ゲルには、本発明の特徴を損なわない範囲で、エタノール等の低級アルコール類、ポリエチレングリコール，グリセリン等の炭素数３～６の二価アルコール以外の多価アルコール類、水酸化カリウム，Ｌ－アルギニン，Ｌ－リジン等の水酸化ナトリウム以外の塩基類、界面活性剤、ヒアルロン酸，乳酸等の保湿剤、リボフラビン，Ｌ－アスコルビン酸等の水溶性ビタミン類、紫外線吸収剤、防菌防黴剤、色素類、植物，動物組織，酵母等の抽出物、香料等の化粧料用添加成分を配合することができる。

【００１４】

本発明においては上記の構成とすることにより、カプセルを水溶性ゲルに分散した際にはカプセルの崩壊は抑制され、安定な分散状態が維持されるが、常温で保存する間にカプセル膜が柔軟化し、皮膚に塗布したり、ポンプ容器に充填して吐出したりしてわずかな剪断を加えることにより、カプセルが容易に崩壊する。その際、カプセル膜は微細に崩壊し、肉眼で膜片の残存は認められない。

【００１５】

【実施例】

さらに本発明の特徴について、実施例により詳細に説明する。

【００１６】

まず本発明に係る実施例と、それらに対する比較例において用いたカプセルの組成を表１に示した。これらカプセルは次のようにして調製した。表１中Ａ欄に示す濃度のアルギン酸カルシウムを生じるアルギン酸ナトリウムを、他の膜形成性高分子を用いる場合はそれらとともに精製水に溶解し、粉体を含有する場合は前記水溶液に分散して皮膜物質溶液とする。この皮膜物質溶液にＢ欄に示すコア物質を添加して分散し、これをノズルを通して塩化カルシウム水溶液に滴下し、生成するカプセルを捕集する。

【００１７】

【表１】

成分		含有量（重量%）					
		1	2	3	4	5	6
A	アルギン酸カルシウム	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.0
	寒天	1.5	1.0	1.0	1.0	－	－
	コーンスターチ・アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合体	－	－	1.0	0.5	－	－
	精製水	95.5	95.0	95.0	94.5	95.5	95.0
	雲母	－	0.5	－	0.5	－	0.5
	酸化チタン	－	0.5	－	0.5	－	0.5
B	dl-α-トコフェロール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ビタミンAパルミチン酸エステル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

【００１８】

次に、本発明の実施例及び比較例で用いた水溶性ゲルの組成を表２に示した。表２中、Ａ欄の水溶性高分子の水溶液を精製水に加え、これにＢ欄，Ｃ欄及びＤ欄の各成分を混合，溶解したものを順次添加，混合し、次いでＥ欄の塩基を加えて増粘させる。

【００１９】

【表２】

成分		含有量（重量 %）							
		1	2	3	4	5	6	7	8
A	カルボキシビニルポリマー １．０重量%水溶液	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00
	ポリアクリル酸ナトリウム ０．２５重量%水溶液	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
	精製水	19.98	19.98	49.98	19.98	51.18	21.18	21.18	21.18
B	ポリエチレングリコール （平均分子量２０，０００） ２０．０重量%水溶液	－	20.00	－	30.00	－	30.00	－	20.00
	1,3-ブタンジール	30.00	10.00	－	－	－	－	30.00	10.00
C	エタノール	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
	パラオキシ安息香酸メチル	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	香料	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
D	ヒアルロン酸 １．０重量%水溶液	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	L-アスコルビン酸 １．０重量%水溶液	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
E	水酸化ナトリウム １０．０重量%水溶液	1.20	1.20	1.20	1.20	－	－	－	－

【００２０】

本発明の実施例、及びそれらに対する比較例は、表３及び表４に示す通り、表１に示すカプセル４．０重量％を、表２に示す水溶性ゲル９６．０重量％に添加，分散して調製する。

【００２１】

【表３】

実施例	カプセル	水溶性ゲル
1	1	1
2	1	2
3	2	1
4	2	2
5	3	1
6	3	2
7	4	1
8	4	2

【００２２】

【表４】

比較例	カプセル	水溶性ゲル	比較例	カプセル	水溶性ゲル
1	1	3	１５	3	5
2	1	4	１６	3	6
3	1	5	１７	3	7
4	1	6	１８	3	8
5	1	7	１９	4	3
6	1	8	２０	4	4
7	2	3	２１	4	5
8	2	4	２２	4	6
9	2	5	２３	4	7
１０	2	6	２４	4	8
１１	2	7	２５	5	1
１２	2	8	２６	5	2
１３	3	3	２７	6	1
１４	3	4	２８	6	2

【００２３】
上記の本発明の実施例及び比較例について、調製時のカプセルの分散安定性及びポンプ容器により吐出した際のカプセルの崩壊性を観察し、さらに女性パネラーによる使用試験を行った。調製時のカプセルの分散安定性については、水溶性ゲルにカプセルを添加，分散した際のカプセルの崩壊を観察して、「○；カプセルの崩壊は全く認められない」，「△；崩壊したカプセルが若干認められる」，「×；カプセルの崩壊が顕著に認められる」として表した。ポンプ容器により吐出した際のカプセルの崩壊性については、カプセルを水溶性ゲルに添加，分散した後３日間静置し、ポンプ容器に充填して吐出し、その際にカプセルがスムーズに崩壊するかどうかを観察して、「○；良好に崩壊する」，「△；完全に崩壊しないカプセルが残存する」，「×；ほとんど崩壊が認められない」として表した。

【００２４】
また女性パネラーによる使用試験は、２０才代～５０才代の女性パネラー２０名を１群とし、カプセルを水溶性ゲルに添加，分散した後３日間静置した際に、カプセルが崩壊せず安定に保持されている実施例及び比較例について、それぞれ各群にブラインドにて皮膚に塗布させ、カプセルのつぶれ易さ，しっとり感及び塗布時の刺激感について官能評価させた。官能評価は表５に示す評価基準に従って行わせて点数化し、２０名の平均値を求めた。

【００２５】
【表５】

評価項目	評　　価	評価点
カプセルのつぶれ易さ	つぶれやすい	５
	ややつぶれやすい	４
	どちらともいえない	３
	ややつぶれにくい	２
	つぶれにくい	１
しっとり感	ある	５
	ややある	４
	どちらともいえない	３
	ややない	２
	ない	１
塗布時の刺激感	感じない	５
	微妙に感じる	４
	少し感じる	３
	明確に感じる	２
	非常に感じる	１

【００２６】
カプセルの分散安定性及び吐出時の崩壊性についての観察結果を表６に、使用試験の結果を表７に示す。

【００２７】
【表６】

試　料	カプセルの分散安定性	カプセルの崩壊性	試　料	カプセルの分散安定性	カプセルの崩壊性
実施例１	○	○	比較例11	○	×
実施例２	○	○	比較例12	○	×
実施例３	○	○	比較例13	×	―
実施例４	○	○	比較例14	×	―
実施例５	○	○	比較例15	△	△
実施例６	○	○	比較例16	○	×
実施例７	○	○	比較例17	○	×
実施例８	○	○	比較例18	○	×
比較例１	×	―	比較例19	×	―
比較例２	△	―	比較例20	×	―
比較例３	○	△	比較例21	○	×
比較例４	○	×	比較例22	○	×
比較例５	○	×	比較例23	○	×
比較例６	○	×	比較例24	○	×
比較例７	×	―	比較例25	○	△
比較例８	×	―	比較例26	○	△
比較例９	○	×	比較例27	○	△
比較例10	○	×	比較例28	△	△

【００２８】

【表７】

試　料		カプセルのつぶれ易さ	しっとり感	塗布時の刺激感	試　料		カプセルのつぶれ易さ	しっとり感	塗布時の刺激感
実施例	１	4.85	4.90	4.90	比較例	１１	1.20	4.15	2.80
	２	4.80	4.90	4.85		１２	1.40	4.20	2.75
	３	4.75	4.95	4.10		１５	2.15	1.75	3.60
	４	4.75	4.85	4.00		１６	1.30	3.75	3.30
	５	4.80	4.90	4.80		１７	1.15	3.70	3.45
	６	4.85	4.80	4.80		１８	1.15	3.90	3.40
	７	4.70	4.80	3.95		２１	1.45	1.10	3.05
	８	4.80	4.90	4.00		２２	1.30	3.70	3.10
比較例	３	2.20	1.80	3.70		２３	1.30	3.60	3.10
	４	1.25	3.95	3.55		２４	1.15	3.55	3.35
	５	1.40	4.10	3.60		２５	2.55	4.05	2.55
	６	1.35	4.05	3.60		２６	2.45	4.20	2.70
	９	1.15	1.10	2.90		２７	2.85	4.00	2.15
	１０	1.20	3.90	2.95		２８	2.80	3.90	2.40

【００２９】

表６より、本発明の実施例においては、いずれも調製時には良好な分散安定性が認められ、ポンプから吐出することにより、カプセルが容易に崩壊することが示された。これに対し、本発明の実施例にて水溶性ゲルに分散したカプセルを、水酸化ナトリウムを含有するが１，３－ブタンジオールを含有しない水溶性ゲルに分散した比較例１，比較例２，比較例７，比較例８，比較例１３，比較例１４，比較例１９，比較例２０においては調製時にカプセルの崩壊が認められ、製品価値を有さないものであった。また、水酸化ナトリウムを含有しない水溶性ゲルにカプセルを分散した比較例３～比較例６，比較例９～比較例１２，比較例１５～比較例１８，比較例２１～比較例２４においては、ポンプ容器から吐出したとき、十分にカプセルが崩壊しないことが認められた。

【００３０】

さらに表７に示す通り、本発明の実施例使用群ではいずれにおいてもカプセルのつぶれ易さについての評価が高く、良好なしっとり感が得られており、塗布時に問題となる刺激感

も認められていなかった。これに対し、水酸化ナトリウムを含有しない水溶性ゲルにカプセルを分散した比較例３～比較例６，比較例９～比較例１２，比較例１５～比較例１８，比較例２１～比較例２４の各使用群においては、カプセルのつぶれ易さについての評価が悪くなっており、しっとり感についての評価も低くなっていた。また、膜形成成分として寒天及びコーンスターチ・アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合体のいずれをも含有しないカプセルを用いた比較例２５～比較例２８使用群では、皮膚に塗布した際にかなりの刺激感を認めていた。

【００３１】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明により、わずかな剪断により容易に崩壊するカプセルを水溶性ゲル中に安定に分散させることができ、皮膚に塗布したり、ポンプ容器にて吐出した際にカプセルが容易に崩壊して内包成分を放出することができて、皮膚に刺激を与えたり、ポンプの目詰まりの原因となるようなカプセル膜残片の残存しないカプセル含有ゲル状化粧料を提供することができた。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０４０８２８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１０１５２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８７５１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８４６０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３９１４２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０２４２５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２３８１３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１６１７１１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０２３１９４（WO，Ａ１）
特開平０８－０４０８２８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１０１５２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８７５１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８４６０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３９１４２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０２４２５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２３８１３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１６１７１１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０２３１９４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A61K 7/00-7/50