

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

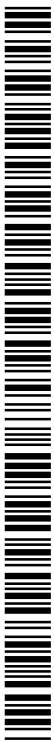
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月29日(29.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/125291 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/31 (2006.01) *A61K 8/34* (2006.01)
A23L 1/30 (2006.01) *A61K 8/42* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051672
- (22) 国際出願日: 2013年1月25日(25.01.2013)
- (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 2012-039370 2012年2月24日(24.02.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北岡 弘行(KATAOKA, Hiroyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PA, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/125291 A1

(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水中油型エマルション組成物

(57) Abstract: An oil-in-water emulsion composition containing: dispersed particles containing lycopene at 0.05-2.5 mass%; and at least one species selected from the group consisting of phenoxyethanol, aliphatic diol compounds of 3 to 10 carbons in chain length, ether compounds of an aliphatic alcohol and glycerin, and carbamic acid ester compounds.

(57) 要約: 0.05質量%~2.5質量%のリコピンを含有する分散粒子と、フェノキシエタノール、炭素鎖長が3~10の脂肪族ジオール化合物、グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物、及びカルバミン酸エステル化合物よりなる群から選択される少なくとも1種と、を含有する水中油型エマルション組成物。

明 細 書

発明の名称：水中油型エマルション組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型エマルション組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、カロチノイド高い機能性に着目して、カロチノイドを含有する種々の組成物が提案されている。一般にカロチノイドは、水に難溶性の素材として広く知られており、カロチノイドの溶解性や分散性の観点から、種々の技術が提案されている。

[0003] 例えば、特開2008-120712号公報には、ビタミンA効力を実質的に有さないカロテノイドと炭素数5以上の二価アルコールとを含有する化粧用水系分散体が記載されている。また、特開2011-241177号公報には、結晶性カロチノイドを含むカロチノイド成分と特定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルとを含む油相成分混合液を、特定の温度条件にて加熱してカロチノイド含有組成物を得る方法が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、カロチノイドの中でもリコピンは、安定性に劣る化合物であり、分解が容易に生じてしまうこと、また、種々の組成物において防腐性の観点から汎用されている特定の化合物との組み合わせによっては、リコピンの安定性が特に不安定になることも明らかになった。従って、リコピンの安定性が維持されながらも、保存安定性に優れた水中油型のエマルション組成物が望まれているが、未だ提供されていないのが現状である。

[0005] 本発明は、上記の実情に鑑みなされてものであり、リコピンの分解が抑制され、保存安定性に優れたエマルション組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 0.05質量%～2.5質量%のリコピンを含有する分散粒子と、フェノキシエタノール、炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物、グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物、及びカルバミン酸エステル化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物と、を含有する水中油型エマルション組成物。

[2] 前記分散粒子の平均粒子径が、100nm以下である[1]に記載の水中油型エマルション組成物。

[3] 前記カルバミン酸エステル誘導体が、ブチルカルバミン酸ヨウ化プロピニルを含む[1]又は[2]のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物。

[4] 前記グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物が、エチルヘキシルグリセリンを含む[1]～[3]のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物。

[5] 前記炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物が、オクタンジオール及びデカンジオールから選択された少なくとも1種の脂肪族ジオール化合物を含む[1]～[4]のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物。

[6] [1]～[5]のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物を含む皮膚外用剤。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、リコピンの分解が抑制され、保存安定性に優れた水中油型エマルション組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] [水中油型エマルション組成物]

本発明の水中油型エマルション組成物（以下、適宜「本発明のエマルション組成物」と称する。）は、0.05質量%～2.5質量%のリコピンを含有する分散粒子と、フェノキシエタノール、炭素鎖長が3～10の脂肪族ジ

オール化合物、グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物、及びカルバミン酸エステル化合物よりなる群から選択される少なくとも1種（以下、適宜「特定添加剤」と総称する。）と、を含有する水中油型エマルション組成物である。

[0009] 本発明のエマルション組成物は、分散粒子におけるリコピンの含有量を所定の範囲とし、特定添加剤から選ばれた少なくとも1種を含有することにより、リコピンの分解が効果的に抑制され、優れた保存安定性が発揮される。

[0010] 本発明のエマルション組成物は、水相成分から構成された水相組成物と、油相成分から構成された油相組成物とを乳化混合して得られた水中油型のエマルション組成物である。

[0011] 本発明において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本発明において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本発明において「水相」とは、溶媒の種類にかかわらず「油相」に対する語として使用する。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても本工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において「（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル」との表現には、グリセリン単位及び脂肪酸単位をそれぞれ1つずつ含むグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン単位及び脂肪酸単位のいずれか一方を複数含むグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン単位及び脂肪酸単位のいずれについても複数含むグリセリン脂肪酸エステルのすべてが包含される。本明細書において「（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル」との表現は、これらのグリセリン脂肪酸エステルを区別せずに用いる場合に使用される。

本発明において「リコピンの溶解温度」とは、リコピン結晶体又はリコピ

ン結晶体を含有する組成物をその温度で1分間維持した際に、リコピンの結晶体がすべて溶解する最も低い温度を意味する。

また、本発明において「保存安定性」とは、リコピンを含有するエマルション組成物を調製した後、経時によって該エマルション組成物の安定性が損なわれずに持続することを意味する。

以下、本発明における各構成要素について詳細に説明する。

[0012] <リコピンを含有する分散粒子>

本発明のエマルション組成物は、0.05質量%~2.5質量%のリコピンを含有する分散粒子を含む。

[0013] 本発明における分散粒子は、水中油型である本発明のエマルション組成物において分散相（油相）として存在する。

[0014] 分散粒子におけるリコピンの含有量は、0.05質量%~2.5質量%である。該含有量は、リコピンに期待される機能を発揮させる観点からは、0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましく、且つ、リコピンの分解抑制の観点からは、2.2質量%以下が好ましく、1.9質量%以下がより好ましく、1.6質量%以下が更に好ましい。

[0015] また、本発明のエマルション組成物におけるリコピンの含有量としては、該エマルション組成物の全質量に対して、0.00001質量%~1質量%が好ましく、0.00005質量%~0.5質量%がより好ましく、0.0001質量%~0.2質量%が更に好ましい。エマルション組成物におけるリコピンの含有量が、この範囲であれば、リコピンによる効果がより期待できる。

[0016] [リコピン]

リコピン (l y c o p e n e) は、化学式 $C_{40}H_{56}$ （分子量536.87）で表されるカロチノイドであり、カロチノイドの一種カロテン類に属し、474nm（アセトン）に吸収極大を示す赤色色素である。

[0017] リコピンは、酸化防止効果、美白効果等が非常に高いことで知られ、従来

、食品、化粧品、医薬品の原材料及びそれらの加工品等への添加が要望、検討、実施されている。

[0018] リコピンには、分子中央の共役二重結合の *c i s* -、*t r a n s* - の異性体も存在し、例えば、全 *t r a n s* -、9-*c i s* 体と13-*c i s* 体などが挙げられる。本発明においては、これらのリコピンのいずれであってもよい。

[0019] リコピンは、それを含有する天然物から分離及び・抽出されたリコピン含有オイル又はリコピン含有ペーストとして、本発明のエマルジョン組成物の調製において用いられてもよい。

[0020] リコピンは、天然においては、トマト、柿、スイカ、ピンクグレープフルーツなどの天然物に含まれている。上記のリコピン含有オイルは、これらの天然物から分離・抽出されたものであってもよい。

リコピンを含有する製品の形態は、オイルタイプ、乳化液タイプ、ペーストタイプ、粉末タイプの4種類が知られている。

また、本発明で用いられるリコピンは、天然物からの抽出物を必要に応じて適宜精製したものでもよい。また、本発明で用いられるリコピンは、合成品であってもよい。

[0021] 本発明におけるリコピンの特に好ましい形態の一つとしては、トマトパルプから抽出された脂溶性抽出物が挙げられる。該トマトパルプから抽出された脂溶性抽出物は、当該脂溶性抽出物を含む組成物の安定性、品質、生産性の点から特に好ましい。

ここで、トマトパルプから抽出された脂溶性抽出物とは、トマトを粉砕して得られた粉砕物を遠心分離して得られたパルプ状の固形物から、油性溶剤を用いて抽出された抽出物を意味する。

脂溶性抽出物であるリコピンとしては、リコピン含有オイル又はリコピン含有ペーストとして広く市販されているトマト抽出物を用いることができる。市販されているトマト抽出物としては、例えば、サンブライト（株）より販売されている *L y c - O - M a t o 15%*、*L y c - O - M a t o 6*

%、協和発酵バイオ（株）より販売されているリコピン18等が挙げられる。

[0022] 本発明においては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、リコピン以外の他のカロチノイド成分を含有してもよい。リコピン以外のカロチノイド成分としては、具体的には、 α -カロテン、 β -カロテン、 γ -カロテン、 δ -カロテン、アクチニオエリスロール、ビキシン、カンタキサンチン、カプソルビン、 β -8'-アポ-カロテナール（アポカロテナール）、 β -12'-アポ-カロテナール、キサントフィル類（例えば、アスタキサンチン、フコキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、カプサンチン、 β -クリプトキサンチン、ビオラキサンチン等）、及びこれらのヒドロキシル誘導体又はカルボキシル誘導体が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] 本発明におけるリコピンは、結晶性のカロチノイドである。

ここで、「結晶性カロチノイド」とは、特定のカロチノイドを示すものではなく、カロチノイドを含むオイルもしくはペースト等の形態とした場合に、その製造方法、あるいは処理、保存等の様々な要因により、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度領域のいずれかの温度において結晶体として存在し得るカロチノイドを意味する。特に、本発明のエマルション組成物が含有するリコピン、所望により含有してもよい、 β -カロテン、 δ -カロテン、ゼアキサンチン、ルテイン、アスタキサンチン等は結晶体が存在しやすいカロチノイドである。

[0024] 結晶性カロチノイドとしては、黄色から赤のテルペノイド類の色素であって植物類、藻類及びバクテリアに由来するものを挙げるができる。また、結晶性カロチノイドは、天然由来のものに限定されず、常法に従って得られるものであればいずれのものであってもよい。また、結晶性カロチノイドであることは、常法によって確認すればよく、例えば、示差走査熱量測定（DSC）、偏光顕微鏡観察、X線回折等を適用して確認することができる。

[0025] 本発明においてリコピンを含むカロチノイドは、非結晶の結晶性カロチノ

イドとして、本発明のエマルション組成物に含有されていることが好ましい。結晶性カロチノイドが非結晶状態であることで、分散粒子の平均粒子径を100nm以下にすることが容易になり、さらに体内でのカロチノイド成分の吸収性を高めることができる。

[0026] 結晶性カロチノイドが非結晶であることは、結晶構造を検出するための公知の手段を用いて確認すればよい。また、結晶性カロチノイドであることは、常法によって確認すればよく、例えば、示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry、DSC)、偏光顕微鏡観察、X線回折等を利用することができる。これらの公知の技術により結晶体の検出が確認できないことをもって、非結晶とすることができる。特に本発明では、DSC吸熱ピークの存在に基づいて、非結晶であることを確認することが好ましい。

結晶性カロチノイドが非結晶状態であることは、具体的には、DSC Q2000 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株)) を使用し、凍結乾燥し水分を除去した状態で、30℃~200℃の温度範囲で昇温-降温 (15℃/min) の1サイクルで吸熱及び発熱温度を求め、認識可能な吸熱ピークの存在が認められないこと、偏光顕微鏡観察で、結晶性カロチノイドの含有量が0.1質量%のエマルションを観察した場合に、1cm×1cmの視野において、確認できる結晶体が1000個以下であること、の少なくとも一方を満たすことをもって、確認されることが好ましい。

[0027] また、本発明に含有されるカロチノイド成分は、動態吸収性の点で、結晶性カロチノイドの少なくとも50質量%~100質量%が非結晶であることが好ましく、90質量%~100質量%が非結晶であることがより好ましく、95質量%~100質量%が非結晶であることがさらに好ましい。

カロチノイド成分が、非結晶の結晶性カロチノイドを少なくとも50質量%含むとは、例えば示差走査熱量測定 (DSC) で測定した本発明の組成物中のカロチノイド結晶由来の吸熱ピークの吸熱量をカロチノイド結晶標品の吸熱ピークの吸熱量と比較することによって確認することができる。

また、X線回折における本発明のエマルション組成物のスペクトルをカロチノイド結晶標品のスペクトルと比較することによっても確認することができる。

[0028] また、非結晶である結晶性カロチノイドの含有比率は、市販品として入手可能な結晶体であるカロチノイド試薬を用い、これを100%として、DSCピーク面積やXRD（X線回折）により得られた結果から換算することができる。結晶体であるカロチノイド試薬の市販品としては、例えば、和光純薬工業（株）から入手できる生化学用試薬などがある。

[0029] 結晶性カロチノイドは、単体でカロチノイド成分を構成してもよく、また天然物から抽出する際に用いられた油分（オイル）と共にカロチノイド成分を構成してもよい。

[0030] カロチノイド成分には、上記の結晶性カロチノイド以外に、天然由来の非結晶のカロチノイド（非結晶性カロチノイド）を含有していてもよい。

[0031] [特定添加剤]

本発明のエマルション組成物は、フェノキシエタノール、炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物、グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物、及びカルバミン酸エステル化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物（特定添加剤）を含有する。特定添加剤は、本発明のエマルション組成物における防腐性の発揮にも寄与する化合物である。

[0032] 特定添加剤は、所定量でリコピンを含有する分散粒子との組み合わせにおいて、エマルション組成物中におけるリコピンの分解を抑制しつつ良好な保存安定性を担保することができる。

[0033] 炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物において、炭素鎖長とは、2つのヒドロキシ基が結合する脂肪族鎖を構成する連続した炭素原子の数を意味する。

[0034] 炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物としては、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-デカンジオール等

を挙げることができ、エマルション組成物の保存時における分散粒子の粒径安定性の観点から、1, 2-オクタジオール、1, 2-デカンジオール等がより好ましい。

[0035] グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物としては、総炭素数が6～11のグリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物が挙げられる。該エーテル化合物としては、直鎖状又は分岐を有していてもよく、例えば、エチルヘキシルグリセリンが好ましい。

[0036] カルバミン酸エステル化合物としては、様々な化合物が挙げられ、それらの中でもブチルカルバミン酸ヨウ化プロピニルが好ましい。

[0037] 特定添加剤の中でも、少量で高い効果が得られる観点からは、カルバミン酸エステル化合物がより好ましい。

[0038] 本発明のエマルション組成物において、特定添加剤は、1種のみ含有されてもよいし、2種以上が併用されていてもよい。

[0039] 特定添加剤の含有量は、エマルション組成物の全質量に対して、0.001質量%～25質量%とすることができ、0.003質量%～15質量%であることがより好ましい。

[0040] [(ポリ)グリセリン脂肪酸エステル]

本発明のエマルション組成物は、分散粒子に含まれる油相成分として、HLB6以下の(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルを含有することが好ましい。

[0041] 前記(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリン単位の数が1～3であり脂肪酸単位の数が1～6であって、グリセリン単位の水酸基を少なくとも1つ有する(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルであることが好ましい。

このような所定の(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルと結晶性カロチノイドであるリコピンとの共溶解物では、結晶性カロチノイドの再結晶化が抑制される。

[0042] グリセリン単位の数が3以下の(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルは、リ

コピン等のカロチノイドとの親和性が高い。一方、脂肪酸単位の数 ≤ 6 以下の(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルは、カロチノイドの結晶抑制効果が高い。また、グリセリン単位の水酸基を含む(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルを含むことによりカロチノイドの結晶化を十分に抑制できる。

[0043] (ポリ)グリセリン脂肪酸エステルは、再結晶抑制等の観点から、グリセリン単位数(平均重合度)が $1 \sim 3$ (より好ましくは $1 \sim 2$)であるグリセリンと、脂肪酸単位の数 $1 \sim 6$ (より好ましくは $1 \sim 5$)であり、且つ、炭素数 $8 \sim 22$ の脂肪酸(より好ましくは炭素数 $14 \sim 18$ の脂肪酸)とのエステルであることが好ましい。該炭素数 $8 \sim 22$ の脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、及びベヘン酸が挙げられる。

[0044] これらの(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルの中でも、共溶解時における均一溶解性の観点から、該(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルの分子量は、 10000 以下であることが好ましく、 3000 以下であることがより好ましく、 2500 以下であることが更に好ましい。

また、リコピンとの親和性の観点から、(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルは、HLBが 9 以下であることが好ましく、HLBが 6 以下であることがより好ましい。

[0045] 本発明のエマルション組成物に使用可能な(ポリ)グリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノステアリン酸ジグリセリル、モノステアリン酸トリグリセリル、ジパルミチン酸トリグリセリル、ジステアリン酸グリセリル、テトラベヘン酸ヘキサグリセリル等が挙げられる。再結晶抑制及び均一溶解性の観点から、ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、又はモノステアリン酸ジグリセリルが好ましい。

[0046] (ポリ)グリセリン脂肪酸エステルの含有量(質量)は、エマルション組成物の安定性の観点から、リコピンの全質量に対して 0.01 倍 ~ 9 倍であることが好ましく、 0.1 倍 ~ 8 倍であることがより好ましく、 0.3 倍 \sim

5倍であることが更に好ましい。

エマルション組成物における（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル全質量が、リコピンの全質量の0.01倍量であれば、十分な結晶抑制効果が期待できる。一方、エマルション組成物における（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル全質量が、リコピンの全質量の9倍量以下であれば、エマルション組成物における分散粒子の粒子径の増大を抑制することができる。

[0047] [他の脂肪酸エステル]

本発明のエマルション組成物は、グリセリンと脂肪酸とのトリエステル及び1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステル（以下、「他の脂肪酸エステル」とも言う。）からなる群より選ばれる少なくとも一種の脂肪酸エステルを含有することが好ましい。

[0048] 他の脂肪酸エステルは、分散粒子に含まれる油相成分として含有されることが好ましい。他の脂肪酸エステルは、グリセリンと脂肪酸とのトリエステル及び1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、分子内に水酸基を有しない総炭素数10～60の脂肪酸エステルであることが好ましい。

このような他の脂肪酸エステルは、リコピンの如き結晶性カロチノイドの溶解温度を低下させる。また、他の脂肪酸エステルの含有により、本発明のエマルション組成物における乳化粒子の微細性が安定的に保たれる。

[0049] 他の脂肪酸エステルにおける総炭素数が10以上である場合には、エマルションとしたときの分散粒子の粒子径増大が抑制される傾向にある。また、総炭素数が60以下である場合には、十分に結晶性カロチノイドの溶解温度を低下させることができる傾向にある。

他の脂肪酸エステルは、結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、総炭素数が10～60であることが好ましく、総炭素数が27～57であることがより好ましい。

[0050] また、他の脂肪酸エステルにおける各脂肪酸単位は、エマルションとしたときの分散粒子の粒子径増大抑制の観点から、炭素数8～18の脂肪酸単位

であることが好ましく、炭素数 8～12 の脂肪酸単位であることがより好ましく、炭素数 8～10 の脂肪酸単位であることがさらに好ましい。

[0051] グリセリンと脂肪酸とのトリエステルは、結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、総炭素数が 10～60 であることが好ましく、総炭素数が 27～57 であることがより好ましい。

グリセリンと脂肪酸とのトリエステルにおける 3 つの各脂肪酸単位としては、エマルジョンとしたときの分散粒子の粒子径増大抑制の観点から、炭素数 8～18 の脂肪酸単位であることが好ましく、炭素数 8～12 の脂肪酸単位であることがより好ましく、炭素数 8～10 の脂肪酸単位であることがさらに好ましい。該脂肪酸単位は、飽和脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよく、不飽和脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよい。また該脂肪酸単位は、直鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよく、分岐鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよい。中でも、リコピンの如き結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、該脂肪酸単位は、直鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であることが好ましい。

[0052] グリセリンと脂肪酸とのトリエステルの例としては、具体的には、トリカプリル酸グリセリル、トリカプリン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、トリパルミチン酸グリセリル、トリパルミトレイン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、トリリノール酸グリセリル、トリリノレン酸グリセリル、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリル等が挙げられる。

結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、トリカプリル酸グリセリル、トリカプロン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリル等が好ましい。

[0053] グリセリン及び脂肪酸のトリエステルは、一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

また、グリセリンと脂肪酸とのトリエステルの混合物である、オリーブ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、ヒマシ油、アボガド油、月見草油、ター

トル油、トウモロコシ油、ミンク油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシックス油、小麦胚芽油、サザンカ油、アマニ油、綿実油、エノ油、大豆油、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、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルチミン酸グリセリン、サラダ油、サフラワー油（ベニバナ油）、ココナッツ油、ピーナッツ油、アーモンド油、ヘーゼルナッツ油、ウォルナッツ油、グレープシード油、カカオ脂、パーム油、ショートニング等を用いることもできる。

[0054] 1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルとしては、エマルションとしたときの分散粒子の粒子径増大抑制の観点より、総炭素数が10～50であることが好ましく、総炭素数が10～30であることがより好ましい。

1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルにおける脂肪酸単位としては、リコピンの如き結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点から、炭素数8～18の脂肪酸単位であることが好ましく、炭素数8～12の脂肪酸単位であることがより好ましく、炭素数8～10の脂肪酸単位であることがさらに好ましい。該脂肪酸単位は、飽和脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよく、不飽和脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよい。また、該脂肪酸単位は、直鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよく、分岐鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であってもよい。中でも、リコピンの如き結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、該脂肪酸単位は、直鎖状脂肪酸に由来する脂肪酸単位であることが好ましい。

[0055] 1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルにおけるアルコール単位としては、結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点から、炭素数2～35のアルコール単位であることが好ましく、炭素数4～20のアルコール単位であることがより好ましく、炭素数5～15のアルコール単位であることがさらに好ましい。該アルコール単位は、飽和アルコールに由来するアルコール単位であってもよく、不飽和アルコールに由来するアルコール単位であってもよい。また、該アルコール単位は、直鎖状アルコールに由来す

るアルコール単位であってもよく、分岐鎖状アルコールに由来するアルコール単位であってもよい。中でも、結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、該アルコール単位は、直鎖状アルコールに由来するアルコール単位であることが好ましい。

[0056] 1つの水酸基を有するアルコール及び脂肪酸のエステルとしては、カプリル酸ヘキシル、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸メチルヘプチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソステアリン酸メチルヘプチル、イソステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸メチルヘプチル、イソステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。結晶性カロチノイドの溶解温度低下の観点より、ラウリン酸メチルヘプチル、イソステアリン酸メチルヘプチル等が好ましい。

1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルの一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

また、他の脂肪酸エステルとしては、グリセリン及び脂肪酸のトリエステルと、1つの水酸基を有するアルコール及び脂肪酸のエステルとの種類にかかわらず、二種以上併用してもよい。

[0057] 他の脂肪酸エステルの含有量（質量）は、エマルション組成物中のリコピンの溶解温度低下の観点から、リコピンの全質量に対して3倍～300倍であることが好ましく、5倍～200倍であることがより好ましく、7倍～100倍であることが更に好ましい。

本発明のエマルション組成物における他の脂肪酸エステルの含有量が、リコピンの全質量の3倍量以上であれば、十分な結晶抑制効果が期待できる。一方、他の脂肪酸エステルの含有量がリコピンの全質量の300倍量以下であれば、十分な量のリコピンの配合を損なうことがない。

[0058] 他の脂肪酸エステルの含有量（質量）は、用いられる（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの種類又は含有量によっても異なるが、エマルション組成物の安定性の観点から、前記（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの全質量に対して0.8倍～750倍であることが好ましく、1倍～300倍であること

がより好ましく、2倍～100倍であることが更に好ましい。

エマルション組成物における他の脂肪酸エステルの含有量が、前記（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの全質量の0.8倍量以上であれば、十分なエマルション組成物の安定性向上効果が期待でき、一方、他の脂肪酸エステルの含有量が、前記（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの全質量の750倍量以下であれば、十分な量のリコピンの如きカロチノイド成分の配合を損なうことがない。

[0059] 本発明においては、他の脂肪酸エステルがグリセリンと脂肪酸とのトリエステルであり、他の脂肪酸エステルの含有量（質量）が前記結晶性カロチノイドの7倍～100倍であり、前記ポリグリセリン脂肪酸エステルの全質量が、リコピンの全質量の0.3倍～5倍であり、他の脂肪酸エステルの含有量（質量）が前記（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの全質量に対して2倍～100倍であることが、カロチノイド成分の結晶化抑制と安定性の点で好ましい。

[0060] [他の油性成分]

本発明のエマルション組成物における分散粒子は、上記にて既に言及した各成分の他、他の油性成分を含んでもよい。

他の油性成分としては、25℃における水への溶解度が0.5%未満であり、本発明におけるリコピンを含有する油相成分に90℃で5%以上性媒体に溶解する成分であれば、特に限定はなく、目的に応じた物性や機能性を有するものを適宜選択して使用することができる。他の油性成分としては、例えば、酸化防止剤、非結晶性のカロチノイド類、不飽和脂肪酸類、スクワラン、スクワレン、ユビキノロン類、脂溶性ビタミン類などが好ましく用いられる。

[0061] 不飽和脂肪酸としては、例えば、好ましくは炭素数10以上、より好ましくは18～30の一価高度不飽和脂肪酸（ ω -9、オレイン酸など）又は多価高度不飽和脂肪酸（ ω -3、 ω -6）が挙げられる。このような不飽和脂肪酸類は公知のものいずれであってよい。例えば、 ω -3油脂類としては

、リノレン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）及びドコサヘキサエン酸（DHA）並びにこれらを含む魚油などを挙げることができる。

ユビキノロン類としては、コエンザイムQ10のようなコエンザイムQ類等が挙げられる。

[0062] また、パルミチン酸エリソルビルエステル、テトライソパルミチン酸エリソルビルエステル等のエリソルビン酸の脂肪酸エステル類；ジパルミチン酸ピリドキシリン、トリパルミチン酸ピリドキシリン、ジラウリン酸ピリドキシリン、ジオクタノ酸ピリドキシリン等のビタミンB₆の脂肪酸エステル類等も、脂溶性ビタミン類として挙げることができる。

[0063] [酸化防止剤]

本発明のエマルション組成物は酸化防止剤を含むことが好ましい。該酸化防止剤は、水溶性酸化防止剤であっても、油溶性酸化防止剤であってもよい。水溶性酸化防止剤は水相成分として、油溶性酸化防止剤は油相成分として、添加することが好ましい。

本発明のエマルション組成物は、酸化防止剤を含むことにより、リコピンの加熱による分解（例えば、酸化分解等）を確実に抑制することが可能になるものと推測される。

[0064] 酸化防止剤としては、例えば、「抗酸化剤の理論と実際」（梶本著、三書房 1984）や、「酸化防止剤ハンドブック」（猿渡、西野、田端著、大成社 1976）に記載の各種抗酸化剤のうち、酸化防止剤として機能するものを用いてもよい。酸化防止剤として具体的には、フェノール性水酸基を有する化合物及びアスコルビン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。以下に好ましい酸化防止剤を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065] フェノール性水酸基を有する化合物としては、芳香族カルボン酸類、ケイ皮酸類又はエラグ酸類、BHT（ブチルヒドロキシトルエン）、BHA（ブチルヒドロキシアニソール）、ビタミンE類等が挙げられる。

[0066] 芳香族カルボン酸類の例としては、没食子酸（3, 4, 5-ヒドロキシ安

息香酸)、並びにそれら誘導体を挙げる事ができる。没食子酸(3, 4, 5-ヒドロキシ安息香酸)の誘導体としては、没食子酸プロピル、エピカテキンガラレート、エピガロカテキンガラレート等の没食子酸エステル、ガロタンニン等の没食子酸配糖体を挙げる事ができる。

ケイ皮酸類の例としては、フェルラ酸及びクロロゲン酸等、並びにそれらの誘導体を挙げる事ができる。フェルラ酸及びクロロゲン酸の誘導体としては、フェルラ酸エステルを挙げる事ができる。具体的には、フェルラ酸、 γ -オリザノール(米ぬか抽出物)、コーヒー酸(カフェ酸又は3, 4-ジヒドロキシケイ皮酸)、クロロゲン酸、グリセリルフェルラ酸、ジヒドロフェルラ酸等を挙げる事ができる。

エラグ酸類としては、エラグ酸を挙げる事ができる。

[0067] ビタミンE類としては、特に限定されず、例えばトコフェロール及びその誘導体からなる化合物群、並びにトコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群から選ばれるものを挙げられる。これらのビタミンE類は単独で用いても、複数併用して用いてもよい。またトコフェノール及びその誘導体からなる化合物群とトコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群からそれぞれ選択されたものを組み合わせて使用してもよい。

[0068] トコフェロール及びその誘導体からなる化合物群としては、d l- α -トコフェロール、d l- β -トコフェロール、d l- γ -トコフェロール、d l- δ -トコフェロール、酢酸d l- α -トコフェロール、ニコチン酸-d l- α -トコフェロール、リノール酸-d l- α -トコフェロール、コハク酸d l- α -トコフェロール等が含まれる。これらの内で、d l- α -トコフェロール、d l- β -トコフェロール、d l- γ -トコフェロール、d l- δ -トコフェロール、及び、これらの混合物(ミックストコフェロール)がより好ましい。また、トコフェロール誘導体としては、これらのカルボン酸エステル、特に酢酸エステルが好ましく用いられる。

トコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群としては、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、 δ -トコトリ

エノール等が含まれる。また、トコトリエノール誘導体としては、これらの酢酸エステルが好ましく用いられる。

[0069] フェノール性水酸基を有する化合物としては、リコピンを含むカロチノイドの安定性の観点から、前記トコフェロール及びその誘導体からなる化合物群、前記ケイ皮酸類であることが好ましく、中でも、ミックストコフェロール、フェルラ酸、 γ -オリザノール又はこれらの混合物であることがより好ましい。

[0070] フェノール性水酸基を有する化合物の分子量としては、リコピンを含むカロチノイド成分の安定性の観点から低分子量であることが好ましい。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物としては、分子量が100~3000であることが好ましく、分子量が100~1000であることがより好ましい。

[0071] フェノール性水酸基の本発明のエマルション組成物における総含有量は、リコピンを含むカロチノイド成分の分解又は消失を抑制するために有効な量であればよい。フェノール性水酸基の総含有量は、リコピンを含むカロチノイド成分の1.3倍モル~15.0倍モルとすることができ、2倍モル~10倍モルとすることが好ましく、3倍モル~8倍モルとすることがより好ましい。前記フェノール性水酸基の総含有量がリコピンを含むカロチノイド成分の1.3倍モル以上であれば、カロチノイド成分の分解又は消失低下抑制効果の発揮に充分であり、15.0倍モル以下であれば、充分な量のリコピンを含むカロチノイド成分の配合を損なうことがない。

[0072] アスコルビン酸化合物には、アスコルビン酸、アスコルビン酸エステル及びこれらの塩が含まれる。

[0073] アスコルビン酸化合物としては、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸Na、L-アスコルビン酸K、L-アスコルビン酸Ca、L-アスコルビン酸リン酸エステル、L-アスコルビン酸リン酸エステルのマグネシウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステル、L-アスコルビン酸硫酸エステル2ナトリウム塩、L-アスコルビン酸ステアリン酸エステル、L-アスコルビン

酸 2-グルコシド、L-アスコルビル酸パルミチン酸エステル、テトライソパルミチン酸L-アスコルビル等；また、ステアリン酸L-アスコルビルエステル、テトライソパルミチン酸L-アスコルビルエステル、パルミチン酸L-アスコルビルエステル等のアスコルビン酸の脂肪酸エステル類等を挙げることができる。これらのうち、カロチノイドの熱損失抑制の観点から、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸Na、L-アスコルビン酸Ca、L-アスコルビン酸ステアリン酸エステル、L-アスコルビン酸2-グルコシド、L-アスコルビル酸パルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸リン酸エステルのマグネシウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステル2ナトリウム塩、テトライソパルミチン酸L-アスコルビルが特に好ましい。

これらのアスコルビン酸化合物は、単体で油相成分混合液に含まれていてもよく、水溶液の形態で油相成分混合液に配合してもよい。このような水溶液のアスコルビン酸化合物濃度としては、特に制限はないが、一般に0.05質量%~5質量%とすることが酸化防止の観点から好ましい。

[0074] アスコルビン酸化合物の本発明のエマルション組成物における総含有量は、熱によるカロチノイドの損失抑制の観点から、リコピンを含むカロチノイド成分の質量の0.05倍~50倍であることが好ましく、1倍~10倍であることがより好ましく、1.5倍~10倍であることが更に好ましく、2倍~10倍であることが更に好ましい。アスコルビン酸化合物の質量がリコピンを含む結晶性カロチノイドの0.05倍量以上であれば、リコピンを含む結晶性カロチノイド含量の低下抑制効果の発揮に充分であり、50倍以下であれば、充分な量のリコピンを含む結晶性カロチノイドの配合を損なうことがない。

[0075] 本発明のエマルション組成物において、酸化防止剤は、一種単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

また、酸化防止剤として、フェノール性水酸基を有する化合物とアスコルビン酸化合物とを共に用いることよって、リコピンを含むカロチノイド成分の加熱による分解（例えば、酸化分解等）を確実に抑制して、エマルション

組成物の製造工程におけるカロチノイド成分の減少を抑えることができるため好ましい。

[0076] [水中油型エマルション組成物の好ましい態様]

本発明のエマルション組成物の好ましい態様としては、分散粒子の平均粒子径が100nm以下であり、所定量のリコピンを含有する分散粒子と、特定添加剤の少なくとも1種と、を含有する水中油型エマルション組成物が挙げられる。かかる態様の本発明のエマルション組成物は、分散粒子の微細安定性と透明性に優れるものである。

[0077] なお、エマルション組成物における分散粒子の平均粒子径とは、組成物中の分散粒子（油滴）の粒径を意味する。

[0078] 本発明における分散粒子の平均粒子径は、透明性の観点及びリコピンの吸収性の観点から、100nm以下であることが好ましく、30nm～100nmであることがより好ましく、透明性の観点から、更に好ましくは35nm～85nm、最も好ましくは40nm～70nmである。

[0079] 粒径範囲及び測定の容易さから、本発明における分散粒子の平均粒子径の測定方法としては、動的光散乱法が好ましい。動的光散乱を用いた市販の測定装置としては、ナノトラックUPA（日機装（株））、動的光散乱式粒径分布測定装置LB-550（（株）堀場製作所）、濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））等が挙げられるが、本発明における粒子径は、粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））を用いて25℃で測定した値を採用する。具体的には、エマルション組成物における油相濃度が0.5質量%となるように、必要に応じて純水で希釈し、粒径アナライザー「FPAR-1000（大塚電子（株））」を用いてメジアン径（ $d = 50$ ）として求める。

[0080] 本発明のエマルション組成物は、既述の如く、水相成分からなる水相組成物と、油相成分から構成された油相組成物とを乳化混合して得られる。

エマルション組成物における油相組成物の含有量は、油性成分の機能発揮の観点から、0.001質量%～50質量%であることが好ましく、0.0

0.5質量%～30質量%であることがより好ましく、0.01質量%～25質量%であることが更に好ましい。

[0081] また、分散粒子の平均粒子径は、組成物の成分以外に、製造方法における攪拌条件（せん断力・温度・圧力）や、油相と水相比率、などの要因によって調整することができる。

[0082] 本発明のエマルション組成物には、上記に既述した成分の他、油相成分として使用可能な乳化剤を含んでもよい。このような油相成分として使用可能な乳化剤としては、例えば、後述する乳化剤のうちHLBが7以下のものが挙げられる。

[0083] また、水相組成物は、水性媒体、特に水で構成されており、少なくとも乳化剤を含むものであることが好ましい。

[0084] 乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤のいずれであってもよい。

また、乳化剤は、乳化力の観点から、HLBが10以上であることが好ましく、12以上が更に好ましい。HLBが低すぎると、乳化力が不十分となることがある。なお、抑泡効果の観点からHLB=5以上10未満の乳化剤を併用してもよい。

ここで、HLBは、通常界面活性剤の分野で使用される親水性－疎水性のバランスで、通常用いる計算式、例えば川上式等が使用できる。川上式を次に示す。

$$HLB = 7 + 11.7 \log (M_w / M_o)$$

ここで、 M_w は親水基の分子量、 M_o は疎水基の分子量である。

また、カタログ等に記載されているHLBの数値を使用してもよい。

また、上記の式からも分かるように、HLBの加成性を利用して、任意のHLB値の乳化剤を得ることができる。

[0085] 本発明のエマルション組成物の調製において、乳化操作を行うことで、分散粒子の粒子径を好ましくは100nm以下に調整する際における乳化剤の含有量は、該エマルション組成物全体の0.5質量%～30質量%が好まし

く、1質量%～20質量%がより好ましく、2質量%～15質量%が更に好ましい。この範囲内であれば、油相／貧溶媒相間の界面張力を下げ易く、過剰量とすることがなく分散組成物の泡立ちがひどくなる等の問題を生じ難い点で好ましい。

また、乳化剤の総質量は、カロチノイド成分を含む油性成分の合計質量の0.1倍～10倍の範囲で用いることができ、乳化粒子の微細化と発泡抑制の点から、0.5倍～8倍が好ましく、0.8倍～5倍が特に好ましい。この範囲内であれば、組成物の分散安定性を良好なものにすることができる。

[0086] 乳化剤の中でも、低刺激性であること、環境への影響が少ないこと等から、非イオン性界面活性剤が好ましい。非イオン性界面活性剤の例としては、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

[0087] シヨ糖脂肪酸エステルとしては、組成物における分散粒子の安定性の観点から、シヨ糖脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の炭素数が12～20のものが好ましく、14～16がより好ましい。

[0088] シヨ糖脂肪酸エステルの好ましい例としては、シヨ糖ジオレイン酸エステル、シヨ糖ジステアリン酸エステル、シヨ糖ジパルミチン酸エステル、シヨ糖ジミリスチン酸エステル、シヨ糖ジラウリン酸エステル、シヨ糖モノオレイン酸エステル、シヨ糖モノステアリン酸エステル、シヨ糖モノパルミチン酸エステル、シヨ糖モノミリスチン酸エステル、シヨ糖モノラウリン酸エステル等が挙げられ、これらの中でも、シヨ糖モノオレイン酸エステル、シヨ糖モノステアリン酸エステル、シヨ糖モノパルミチン酸エステル、シヨ糖モノミリスチン酸エステル、シヨ糖モノラウリン酸エステルがより好ましい。

本発明においては、これらのシヨ糖脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

[0089] 水相組成物には、既述した所定のポリグリセリン脂肪酸エステルとは別に

ポリグリセリン脂肪酸エステルを含むことができる。

このようなポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、平均重合度が2以上、好ましくは6~15、より好ましくは8~10のポリグリセリンと、炭素数8~18の脂肪酸、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、及びリノール酸とのエステルである。

ポリグリセリン脂肪酸エステルの好ましい例としては、ヘキサグリセリンモノオレイン酸エステル、ヘキサグリセリンモノステアリン酸エステル、ヘキサグリセリンモノパルミチン酸エステル、ヘキサグリセリンモノミリスチン酸エステル、ヘキサグリセリンモノラウリン酸エステル、デカグリセリンモノオレイン酸エステル、デカグリセリンモノステアリン酸エステル、デカグリセリンモノパルミチン酸エステル、デカグリセリンモノミリスチン酸エステル、デカグリセリンモノラウリン酸エステル等が挙げられる。

これらの中でも、より好ましくは、デカグリセリンモノオレイン酸エステル(HLB=12)、デカグリセリンモノステアリン酸エステル(HLB=12)、デカグリセリンモノパルミチン酸エステル(HLB=13)、デカグリセリンモノミリスチン酸エステル(HLB=14)、デカグリセリンモノラウリン酸エステル(HLB=16)などである。

これらのポリグリセリン脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

[0090] 本発明におけるソルビタン脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の炭素数が8以上のものが好ましく、12以上のものがより好ましい。ソルビタン脂肪酸エステルの好ましい例としては、モノカプリル酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、オレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等が挙げられる。

本発明においては、これらのソルビタン脂肪酸エステルを、単独又は混合

して用いることができる。

[0091] ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の炭素数が8以上のものが好ましく、12以上のものがより好ましい。また、ポリオキシエチレンのエチレンオキサイドの長さ（付加モル数）としては、2～100が好ましく、4～50がより好ましい。

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルの好ましい例としては、ポリオキシエチレンモノカプリル酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノラウリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレントリステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンイソステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキイソステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレントリオレイン酸ソルビタン等が挙げられる。

これらのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

[0092] 更に、本発明における乳化剤として、レシチンなどのリン脂質を含有してもよい。

本発明に用いるリン脂質は、グリセリン骨格と脂肪酸残基及びリン酸残基を必須構成成分とし、これに、塩基や多価アルコール等が結合したもので、レシチンとも称されるものである。リン脂質は、分子内に親水基と疎水基を有しているため、従来から、食品、医薬品、化粧品分野で、広く乳化剤として使用されている。

[0093] 産業的にはレシチン純度60%以上のものがレシチンとして利用されており、本発明でも利用できる。微細な油滴粒径の形成及び機能性油性成分の安定性の観点から、好ましくは一般に高純度レシチンと称されるものであり、これはレシチン純度が80%以上、より好ましくは90%以上のものである。

[0094] リン脂質としては、植物、動物及び微生物の生体から抽出分離された従来

公知の各種のものを挙げるができる。

このようなリン脂質の具体例としては、例えば、大豆、トウモロコシ、落花生、ナタネ、麦等の植物や、卵黄、牛等の動物及び大腸菌等の微生物等から由来する各種レシチンを挙げるができる。

このようなレシチンを化合物名で例示すると、ホスファチジン酸、ホスファチジルグリセリン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルメチルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリン、ビスホスアチジン酸、ジホスファチジルグリセリン（カルジオリピン）等のグリセロレシチン；スフィンゴミエリン等のスフィンゴレシチン等を挙げるができる。

また、本発明においては、上記の高純度レシチン以外にも、水素添加レシチン、酵素分解レシチン、酵素分解水素添加レシチン、ヒドロキシレシチン等を使用することができる。本発明で用いることができるこれらのレシチンは、単独又は複数種の混合物の形態で用いることができる。

[0095] [その他の添加成分]

上記各成分の他、食品、化粧品等の分野において通常用いられる成分を、本発明のエマルション組成物に、当該組成物の形態に応じて適宜配合してもよい。添加成分は、添加成分の特性によって、油相成分混合液、エマルション組成物又は水相組成物の成分として配合してもよく、エマルション組成物の水相への添加成分として配合してもよい。

[0096] このような他の成分としては、グリセリン、他の多価アルコール；グルコース、果糖、乳糖、麦芽糖、ショ糖、ペクチン、カップーカラギーナン、ローカストビーンガム、グアーガム、ヒドロキシプロピルグアガム、キサントガム、カラヤガム、タマリンド種子多糖、アラビアガム、トラガカントガム、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、デキストリン等の単糖類又は多糖類；ソルビトール、マンニトール、マルチトール、ラクトース、マルトトリイトール、キシリトールなどの糖アルコール；塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩；カゼイン、アルブ

ミン、メチル化コラーゲン、加水分解コラーゲン、水溶性コラーゲン、ゼラチン等の分子量5000超のタンパク質；カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体等の合成高分子；ヒドロキシエチルセルロース・メチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体；フラボノイド類（カテキン、アントシアニン、フラボン、イソフラボン、フラバン、フラバノン、ルチン）、フェノール酸類（クロロゲン酸、エラグ酸、没食子酸、没食子酸プロピル）、リグナン類、クルクミン類、クマリン類などを挙げることができ、その機能に基づいて、例えば機能性成分、賦形剤、粘度調整剤、ラジカル捕捉剤などとして含んでもよい。

その他、例えば、種々の薬効成分、pH調整剤、pH緩衝剤、紫外線吸収剤、防腐剤、香料、着色剤など、通常、その用途で使用される他の添加物を併用することができる。

[0097] 本発明のエマルション組成物は、リコピンの分解が抑制され、リコピンによる所期の効果が十分に期待されるエマルション組成物である。このため、化粧品組成物、医薬品組成物等の皮膚外用剤の他、食品組成物に好ましく適用しうる。

また、本発明のエマルション組成物を含有する食品又は化粧品には、必要に応じて、食品又は化粧品に添加可能な成分を適宜添加することができる。

本発明のエマルション組成物は、リコピンの分解が少ないので、食品、化粧品等に適用すると、リコピンの良好な吸収などの良好な性質を実現できる。

[0098] 化粧品組成物としては、例えば、化粧水、美容液、乳液、クリームパック・マスク、パック、洗髪用化粧品、フレグランス化粧品、液体ボディ洗浄料、UVケア化粧品、防臭化粧品、オーラルケア化粧品等などで好適に使用される。

また、食品としては、栄養ドリンク、滋養強壯剤、嗜好性飲料、冷菓などの一般的な食品類に好適に使用される。

本発明のエマルション組成は、公知の方法に従い製造することが可能である。本発明にかかるエマルション組成物の好ましい製造方法としては、以下に述べる製造方法が挙げられる。

[0099] [エマルション組成物の製造方法]

本発明のエマルション組成物は、リコピンを含有する油相組成物と、水相組成物とを混合し、加圧乳化すること、を含む製造方法により製造することが好ましい。

[0100] エマルション組成物の製造方法において、特定添加剤は、油相組成物と混合前に、水相組成物に添加してもよいし、油相組成物と水相組成物とを混合後し、加圧乳化した後に添加してもよい。

[0101] リコピンを含有する油相組成物を得るための好ましい態様の一つとしては、リコピンと、グリセリン単位の数 $1 \sim 3$ であり脂肪酸単位の数 $1 \sim 6$ であって、グリセリン単位の水酸基を少なくとも1つ有する（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと、グリセリンと脂肪酸とのトリエステル、及び、1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、分子内に水酸基を有しない総炭素数 $10 \sim 60$ の脂肪酸エステル成分と、酸化防止剤とを含む油相成分混合液を、 90°C 以上の温度条件で加熱することを含む態様が挙げられる。

以下、本態様の油相組成物を用いたエマルション組成物の製造方法を例に、エマルション組成物の製造方法を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0102] 本態様の製造方法によれば、リコピンを、所定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル、所定の脂肪酸エステル成分及び酸化防止剤と共にカロチノイド成分の溶解温度以上の温度条件下で加熱するので、カロチノイド成分が所定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル及び所定の脂肪酸エステル成分と共に共溶解する。水溶性乳化剤を含む水相組成物と共に加熱乳化する油相組成物を、この共溶解により得られたリコピン含有油相組成物とすることによって、乳化により得られたエマルション組成物は、結晶性カロチノイドであるリ

コピンの結晶化が抑制された組成物となる。本態様の製造方法は、前記所定の脂肪酸エステル成分を添加するものである。これにより、該所定の脂肪酸エステル成分を添加しないときに比べて、リコピンの溶解温度を下げる事が可能となる。

[0103] 本態様の製造方法においては、まず、少なくとも1種の結晶性カロチノイドを含むカロチノイド成分と、グリセリン単位の数が1～3であり脂肪酸単位の数が1～6であって、グリセリン単位の水酸基を少なくとも1つ有する（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと、グリセリンと脂肪酸とのトリエステル、及び、1つの水酸基を有するアルコールと脂肪酸とのエステルからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、分子内に水酸基を有しない総炭素数10～60の脂肪酸エステル成分と、酸化防止剤とを混合し、油相成分混合液を得る（以下、「油相成分混合工程」ともいう。）ことができる。該油相成分混合液は、必要に応じてその他の油相成分を含んでいてもよい。

[0104] 油相成分混合工程において用いられる油相成分混合液に含まれるリコピン、（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸エステル成分、酸化防止剤及び他の油性成分の具体例、含有量及これらの好ましい範囲は、本発明のエマルション組成物に含まれる各成分について記載したものと同一である。

[0105] その後、前記油相成分混合液を、90℃以上の温度条件で加熱することにより、油相組成物を得る（以下、「油相成分加熱工程」ともいう。）ことができる。加熱温度は、90℃以上であればよく、90℃～155℃とすることができる。カロチノイドの熱分解の抑制の観点から、加熱温度は110℃～150℃であることが好ましく、120℃～145℃であることがより好ましい。

[0106] 油相成分加熱工程における加熱時間は、油相成分混合液中のリコピンが溶解する時間であればよく、効率よく結晶体の非結晶化および過剰な熱によるカロチノイドの分解を抑制する観点から1分～60分であることが好ましく、3分～45分であることがより好ましいが、これに限定されない。

このような加熱処理によって、リコピンを含む油相成分混合液から油相組

成物を得ることができる。

[0107] なお、加熱処理においては、油相成分混合液全体が均一な温度となるようにすることが好ましいため、加熱しながら十分に攪拌することが好ましく、密閉容器を用い攪拌しながら過熱し一定温度に保持することが望ましい。

上記油相成分加熱工程によって、油相組成物が得られる。

[0108] 油相成分加熱工程の後に、油相成分加熱工程により得られた油相組成物と、水相組成物（特定添加剤を含有してもよい。）とを、乳化すること（乳化工程）を含む。これにより、リコピンを含む油相成分が油滴（分散粒子）として水中に微細分散された水中油型エマルション組成物を得ることができる。この組成物では、リコピンが安定して維持される。

[0109] 乳化における油相と水相との比率（質量）は、特に限定されるものではないが、油相／水相比率（質量％）として0.1／99.9～50／50が好ましく、0.5／99.5～30／70がより好ましく、1／99～20／80が更に好ましい。

油相／水相比率を0.1／99.9以上とすることにより、有効成分が低くならないため水中油型エマルション組成物の実用上の問題が生じない傾向となり好ましい。また、油相／水相比率を50／50以下とすることにより、乳化剤濃度が薄くなることなく、水中油型エマルション組成物の乳化安定性が悪化しない傾向となり好ましい。

[0110] 加圧乳化は、1ステップの乳化操作を行うことでもよいが、2ステップ以上の乳化操作を行うことが均一で微細な分散粒子（乳化粒子）を得る点から好ましい。

具体的には、剪断作用を利用する通常の乳化装置（例えば、スターラーやインペラー攪拌、ホモキサー、連続流通式剪断装置等）を用いて乳化するという1ステップの乳化操作に加えて、高圧ホモジナイザー等を通して乳化する等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。高圧ホモジナイザーを使用することで、乳化物を更に均一な微粒子の液滴に揃えることができる。また、更に均一な粒子径の液滴とする目的で複数回行ってもよ

い。

[0111] ここで使用可能な乳化手段は、自然乳化法、界面化学的乳化法、電気乳化法、毛管乳化法、機械的乳化法、超音波乳化法等一般に知られている乳化法のいずれも使うことができる。

[0112] エマルション組成物中の乳化粒子をより微細化するための有用な方法として、PIT乳化法、ゲル乳化法等の界面化学的乳化法が知られている。この方法は消費するエネルギーが小さいという利点があり、熱で劣化しやすい素材を微細に乳化する場合に適している。

[0113] また、汎用的に用いられる乳化法として、機械力を用いた方法、すなわち外部から強い剪断力を与えることで油滴を分裂させる方法が適用されている。機械力として最も一般的なものは、高速、高剪断攪拌機である。このような攪拌機としては、ホモキサー、ディスパーミキサーおよびウルトラミキサーと呼ばれるものが市販されている。

[0114] また、微細化に有用な別な機械的な乳化装置として高圧ホモジナイザーがあり、種々の装置が市販されている。高圧ホモジナイザーは、攪拌方式と比べて大きな剪断力を与えることが出来るために、乳化剤の量を比較的少なくても微細化が可能である。

高圧ホモジナイザーには大きく分けて、固定した絞り部を有するチャンバー型高圧ホモジナイザーと、絞りの開度を制御するタイプの均質バルブ型高圧ホモジナイザーがある。

チャンバー型高圧ホモジナイザーの例としては、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイディクス社製）、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製）、アルティマイザー（（株）スギノマシン製）等が挙げられる。

均質バルブ型高圧ホモジナイザーとしては、ゴーリントップホモジナイザー（APV社製）、ラニエタイプホモジナイザー（ラニエ社製）、高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社製）、ホモゲナイザー（三和機械（株）製）、高圧ホモゲナイザー（イズミフードマシンナリ（株）製）、超高圧ホモジナイザー（イカ社製）等が挙げられる。

[0115] 比較的エネルギー効率の良い分散装置で、簡単な構造を有する乳化装置として超音波ホモジナイザーがある。製造も可能な高出力超音波ホモジナイザーの例としては、超音波ホモジナイザーUS-600、同US-1200T、同RUS-1200T、同MUS-1200T（以上、（株）日本精機製作所製）、超音波プロセッサUIP2000、同UIP-4000、同UIP-8000、同UIP-16000（以上、ヒールッシャー社製）等が挙げられる。これらの高出力超音波照射装置は25kHz以下、好ましくは15~20kHzの周波数で使用される。

[0116] また、他の公知の乳化手段として、外部からの攪拌部を持たず、低エネルギーしか必要としない、スタチックミキサー、マイクロチャンネル、マイクロミキサー、膜乳化装置等を使う方法も有用な方法である。

[0117] 本態様の製造方法において、乳化分散する際の温度条件は、特に限定されるものでないが、機能性油性成分の安定性の観点から10℃~100℃であることが好ましく、取り扱う機能性油性成分の融点などにより、適宜好ましい範囲を選択することができる。

また、本発明において高圧ホモジナイザーを用いる場合には、その圧力は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは50MPa~280MPa、更に好ましくは100MPa~280MPaで処理することが好ましい。

また、乳化分散された組成物である乳化液はチャンバー通過直後30秒以内、好ましくは3秒以内に何らかの冷却器を通して冷却することが、乳化粒子の粒子径保持の観点から好ましい。

[0118] 以上説明した製造方法により得られるエマルション組成物における分散粒子の平均粒子径は、透明性の観点及び吸収性の観点から、100nm以下であることが好ましく、30nm~100nmであることがより好ましく、透明性の観点からは、更に好ましくは35nm~85nm、最も好ましくは40nm~70nmである。

実施例

[0119] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるも

のではない。なお、以下の記載で「部」又は「%」で表示されているものは、特に断らない限り質量基準である。

[0120] [実施例1～10、比較例1～6]

実施例1～10のエマルション組成物であるリコピン含有エマルション1～10、及び比較例1～6のエマルション組成物であるリコピン含有エマルションC1～C6を、以下の通り調製した。

[0121] 1. リコピン含有エマルション組成物の調製

<リコピン含有エマルションAの調製>

下記水相組成物を、70℃の恒温槽にて攪拌しながら加熱混合し、よく混合されたことを確認し、70℃で保持した。下記油相組成物を、135℃のホットプレート上にて攪拌しながら5分間加熱混合し、よく混合されたことを確認した。

水相組成物を油相組成物に加えて攪拌混合し、超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。その後、得られた粗分散物を更に超高压乳化装置（アルティマイザー、（株）スギノマシン社製）を用い、200MPaの高圧乳化を行った。

以上により、リコピン含有エマルションAを得た。

[0122] ー水相組成物ー

(1) オレイン酸デカグリセリル*1	10部
(2) グリセリン	45部
(3) 精製水	30部

*1：日光ケミカルズ株式会社製「Decaglyn 1-0」

[0123] ー油相組成物ー

(1) トマトオレオレジン（リコピン含有量6%）*2	8.4部
(2) モノステアリン酸ジグリセリル*2	0.3部
(3) トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリン*4	5.7部
(4) ミックストコフェロール*5	0.6部

[0124] *2：サンブライト株式会社製「Lyc-O-Mato 6%」

* 3 : 日光ケミカルズ株式会社製「NIKKOL DGMS」(HLB = 5.0)

* 4 : 花王株式会社製「ココナードMT」(HLB = 1)

* 5 : 理研ビタミン株式会社製「理研Eオイル800」

[0125] <リコピン含有エマルジョンB~Dの調製>

リコピン含有組成物Aの調製において、油相組成物及び水相組成物に用いた各成分の種類及び含有量を、表1に示すように変更した以外は、リコピン含有エマルジョンAと同様にして、リコピン含有エマルジョンB~D調製した。

[0126] 表1中の各成分の配合量を示す数値は「部」を表す。

[0127] [表1]

	リコピン含有エマルジョンA	リコピン含有エマルジョンB	リコピン含有エマルジョンC	リコピン含有エマルジョンD	
油相組成物	トマトオレオレジン (リコピン含有量:6%)	8.4	6.2	2.8	0.13
	モノステアリン酸 ジグリセリル	0.3	0.3	0.3	0.3
	トリ(カプリル酸+カプリン酸) グリセリン	5.7	7.9	11.3	13.97
	ミツウストコフェロール	0.6	0.6	0.6	0.6
水相組成物	オレイン酸ナカグリセリル	10.0	10.0	10.0	10.0
	グリセリン	45.0	45.0	45.0	45.0
	精製水	30.0	30.0	30.0	30.0
調製直後の粒子径	59nm	58nm	55nm	57nm	

リコピン含有エマルジョンA: 分散粒子中のリコピン含有量 3.4%
 リコピン含有エマルジョンB: 分散粒子中のリコピン含有量 2.5%
 リコピン含有エマルジョンC: 分散粒子中のリコピン含有量 1.1%
 リコピン含有エマルジョンD: 分散粒子中のリコピン含有量 0.05%

[0128] 上記で得られたリコピン含有エマルジョンA~Dの調製直後の粒子径を以下のように測定した。測定結果を表1に併記する。

リコピン含有エマルジョンA~Dを、それぞれ5mlガラスバイアルに充填した試料を作製した。それぞれの試料に精製水を加えて0.5%希釈液を調製した。希釈液中の粒子の体積基準での平均粒子径(メジアン粒子径)を動的光散乱計(商品名:F PAR-1000、大塚電子株式会社製)にて測定した。

[0129] <リコピン含有エマルジョン1~10、C1~C6の調製>

(1) 上記で得られたリコピン含有エマルジョンA、B、C又はD、(2) 下記表2に示す特定添加剤、及び(3) 精製水を用いて、下記表2に記載

の組成となるように、25℃にて攪拌しながら混合することで、実施例1～10のリコピン含有エマルジョン1～10、及び、比較例1～6のリコピン含有エマルジョン組成物C1～C6を調製した。

[0130] 2. 評価

上記で得られたリコピン含有エマルジョン組成物1～10、C1～C6について、リコピンの分解抑制、及び、組成物の保存安定性の評価として、下記(1)～(4)の評価を行った。評価結果を表2に併記する。

[0131] (1) リコピン残存率

上記で得られたリコピン含有エマルジョン組成物1～10、C1～C6を、調製直後及び40℃で2週間保存した後に、液体クロマトグラフ法で測定した。

調製直直後の値を100%としたときの調製直後及び保存後における強度比を、各リコピン含有エマルジョン組成物のリコピンの残存率として評価した。

[0132] (2) 保存後のエマルジョン組成物の色味変化

上記で得られたリコピン含有エマルジョン組成物1～10、C1～C6を、40℃で2週間保存した後に、目視で色味変化を確認し、以下の評価基準により評価した。

<評価基準>

A：認識できる色味変化無し

B：変化は小さいが、わずかに色味の変化が認められる。

C：明らかに色味変化が認められる。

[0133] (3) 分散粒子の粒子径

上記で得られたリコピン含有エマルジョン組成物1～10、C1～C6をそれぞれ2つに分け、それぞれ5mlガラスバイアルに充填した試料を作製した。2つの試料そのうち1つを40℃にて2週間保存した。調製直後及び2週間保存後のそれぞれの試料について、試料中の粒子の体積基準での平均粒子径（メジアン粒子径）を動的光散乱計（商品名FPAR-1000、大

塚電子株式会社製)にて測定した。

[0134] (4) 透明性

上記で得られたリコピン含有エマルション組成物1~10、C1~C6の、調製直後及び40℃にて2週間保存後の1%希釈液を、高さ5cm以上の容器に、容器の底部より液面までが4cmになるようにとり、液面から垂直・上方の位置から容器底部に向かって試料液越しに目視した。このようにして、容器底部を目視できるかどうかを透明性の評価として、下記の基準に従ってそれぞれ評価した。

<評価基準>

- A：底部がはっきり見える。
- B：底部がぼんやりと見える。
- C：底部が見えない。

[0135]

[0136] 表2に示されるように、実施例のエマルション組成物であるリコピン含有エマルション1～10は、いずれも保存安定性に優れていることが分かる。

特に、比較例1～5と実施例1～3の比較からは、所定の含有量でリコピンを含有する本発明における分散粒子と特定添加剤とが選択的に組み合わせられることにより、飛躍的に保存安定性が高まることが分かる。

また、特定添加剤は防腐効果を有する化合物であり、防腐効果を有することにおいては、比較例6に用いた汎用防腐剤であるパラオキシ安息香酸メチルと共通する。しかしながら、比較例6と実施例2、4～10との対比から分かるように、比較例6のリコピン含有エマルションでは、実施例のリコピン含有エマルションとは異なり、リコピン残存率に著しく劣る。このことから、所定の含有量でリコピンを含有する本発明における分散粒子と特定添加剤とが選択的に組み合わせが、リコピンの安定性向上に飛躍的に寄与していることが分かる。

[0137] 日本出願2012-039370の開示は参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 0.05質量%～2.5質量%のリコピンを含有する分散粒子と、フェノキシエタノール、炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物、グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物、及びカルバミン酸エステル化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物と、を含有する水中油型エマルション組成物。
- [請求項2] 前記分散粒子の平均粒子径が、100nm以下である請求項1に記載の水中油型エマルション組成物。
- [請求項3] 前記カルバミン酸エステル化合物が、ブチルカルバミン酸ヨウ化プロピニルを含む請求項1又は請求項2に記載の水中油型エマルション組成物。
- [請求項4] 前記グリセリンと脂肪族アルコールとのエーテル化合物が、エチルヘキシルグリセリンを含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物。
- [請求項5] 前記炭素鎖長が3～10の脂肪族ジオール化合物が、オクタジオール及びデカンジオールから選択された少なくとも1種の脂肪族ジオール化合物を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物。
- [請求項6] 請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の水中油型エマルション組成物を含む皮膚外用剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/31(2006.01)i, A23L1/30(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/42(2006.01)i, A61Q19/00(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)

A61K8/31, A23L1/30, A61K8/06, A61K8/34, A61K8/42, A61Q19/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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 8-113723 A (San-Ei Gen F.F.I., Inc.), 07 May 1996 (07.05.1996), claims 1 to 2; paragraph [0011]; example 1 (Family: none)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2000-229828 A (Kose Corp.), 22 August 2000 (22.08.2000), referential example 2; example 8 (Family: none)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2000-229827 A (Kose Corp.), 22 August 2000 (22.08.2000), example 4 (Family: none)	1, 2, 6 3-5

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
15 February, 2013 (15.02.13)

Date of mailing of the international search report
26 February, 2013 (26.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/080572 A1 (UNILEVER PLC), 02 July 2009 (02.07.2009), claims 1, 6, 9, 18; page 5, lines 7 to 12, 19 to 27; example 1 & US 2009/0162306 A1 & US 2010/0158963 A1 & EP 2219588 A1 & CN 101951871 A & AR 71740 A & TW 200938231 A	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2003-212709 A (Sardonyx Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), examples (Family: none)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 11-35444 A (Nikko Chemicals Co., Ltd.), 09 February 1999 (09.02.1999), paragraphs [0005], [0006]; example 5 (Family: none)	1, 2, 6 3-5
X Y	WO 2010/134206 A1 (L'OREAL), 25 November 2010 (25.11.2010), example 7; table 8 & JP 2012-527404 A	1, 2, 4, 6 3-5
Y	WO 2006/069426 A2 (NATURA COSMÉTICOS S.A.), 06 July 2006 (06.07.2006), page 16, lines 5 to 24; example 3 & US 2009/0023628 A1 & EP 1830794 A2 & CA 2591764 A	3-5
Y	JP 2010-229081 A (Mandom Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraph [0027] (Family: none)	3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/31(2006.01)i, A23L1/30(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/42(2006.01)i, A61Q19/00(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. A61K8/31, A23L1/30, A61K8/06, A61K8/34, A61K8/42, A61Q19/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

CA/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamII), JMEDPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 Y	JP 8-113723 A (三栄源エフ・エフ・アイ株式会社) 1996.05.07, 請求項 1-2, 【0011】, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2000-229828 A (株式会社コーセイ) 2000.08.22, 参考例 2, 実施例 8 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2000-229827 A (株式会社コーセイ) 2000.08.22, 実施例 4 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5

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

15.02.2013

国際調査報告の発送日

26.02.2013

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)

山本 英一

4D	2935
----	------

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
X Y	WO 2009/080572 A1 (UNILEVER PLC) 2009. 07. 02, 請求項 1, 6, 9, 18, 第 5 頁第 7-12, 19-27 行目, 実施例 1 & US 2009/0162306 A1 & US 2010/0158963 A1 & EP 2219588 A1 & CN 101951871 A & AR 71740 A & TW 200938231 A	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 2003-212709 A (株式会社サードニックス) 2003. 07. 30, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
X Y	JP 11-35444 A (日光ケミカルズ株式会社) 1999. 02. 09, 【0005】 , 【0006】 , 実施例 5 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
X Y	WO 2010/134206 A1 (L' OREAL) 2010. 11. 25, 実施例 7, 表 8 & JP 2012-527404 A	1, 2, 4, 6 3-5
Y	WO 2006/069426 A2 (NATURA COSMÉTICOS S. A.) 2006. 07. 06, 第 16 頁第 5-24 行目, 実施例 3 & US 2009/0023628 A1 & EP 1830794 A2 & CA 2591764 A	3-5
Y	JP 2010-229081 A (株式会社マンドム) 2010. 10. 14, 【0027】 (ファミリーなし)	3-5