

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4012139号  
(P4012139)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 K 8/68 (2006.01)  
 A 6 1 K 8/81 (2006.01)  
 A 6 1 Q 19/00 (2006.01)  
 B 0 1 F 17/52 (2006.01)  
 C 0 8 F 220/10 (2006.01)

A 6 1 K 8/68  
 A 6 1 K 8/81  
 A 6 1 Q 19/00  
 B 0 1 F 17/52  
 C 0 8 F 220/10

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-385138 (P2003-385138)  
 (22) 出願日 平成15年11月14日(2003.11.14)  
 (65) 公開番号 特開2005-145877 (P2005-145877A)  
 (43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)  
 審査請求日 平成17年12月14日(2005.12.14)

前置審査

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
 〇号  
 (74) 代理人 110000084  
 特許業務法人アルガ特許事務所  
 (74) 代理人 100068700  
 弁理士 有賀 三幸  
 (74) 代理人 100077562  
 弁理士 高野 登志雄  
 (74) 代理人 100096736  
 弁理士 中嶋 俊夫  
 (74) 代理人 100117156  
 弁理士 村田 正樹

最終頁に続く

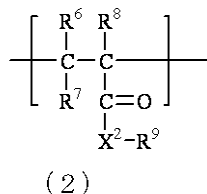
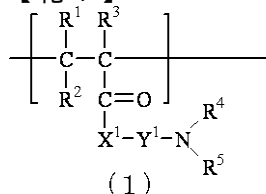
(54) 【発明の名称】 水中油型乳化組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)のアミノ基の一部又は全部が酸塩又は4級アンモニウム塩であるカチオン性重合単位と、一般式(2)で表される疎水性重合単位とを構成成分として含むカチオン性両親媒性高分子

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~2のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $\text{R}^9$ は炭素数12~22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はNHを示し、 $\text{Y}^1$ は炭素数1~8のアルキレン基を示す)及びセラミド類を含有する水中油型乳化化粧料。

【請求項2】

カチオン性両親媒性高分子を0.01~10質量%、セラミド類を0.01~15質量%含有する請求項1記載の水中油型乳化化粧料。

## 【請求項 3】

更に、水溶性有機溶媒を含有する請求項 1 又は 2 記載の乳化化粧料。

## 【請求項 4】

水溶性有機溶媒を 0 . 1 ~ 3 0 質量 % 含有する請求項 3 記載の乳化化粧料。

## 【請求項 5】

水溶性有機溶媒にカチオン性両親媒性高分子を溶解又は分散させ、これとセラミド類を混合した後、更に水と混合することにより得られる請求項 3 又は 4 記載の乳化化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、化粧料等に有用な水中油型乳化組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

角質細胞間脂質は、角質層の細胞間に見出され、層状構造を形成し、角質細胞の接着や角質層の水和に寄与している物質である。その約 5 0 % を占めるセラミドは、荒れ肌、乾燥肌、老化肌等の水分が低下した肌への有効成分として注目されている。しかしながら、天然セラミドをはじめとするセラミド類は、非常に融点が高く、油剤や常用の界面活性剤を多量に使用した複雑な乳化系でなければ、化粧料等に安定に配合することができなかった。

## 【0003】

一方、近年、化粧料についてより一層高い安全性が期待されており、この観点から、常用される低分子の界面活性剤を用いずに、乳化組成物を製造することが検討されている。

例えば、疎水変性ポリ(メタ)アクリレートである P E M U L E N T R - 1 及び T R - 2 (Noveon社)や、A C U L Y N 2 2 (Rohm & Haas社)の水和ゲルに、油滴を分散させる方法が知られている(特許文献 1、非特許文献 1)。

## 【0004】

しかしながら、これらの架橋型の疎水変性ポリ(メタ)アクリレートを用いてセラミド類を乳化したエマルションは、安定化が困難であり、経時でゲル化や結晶化が生じることにより、乳化組成物の使用性が著しく悪くなる。また、化粧水のような粘度の低い剤型の組成物を製造することができないという問題があった。

## 【特許文献 1】特開平 8 - 2 1 7 6 2 4 号公報

## 【非特許文献 1】F R A G R A N C E J O U R N A L , 1 9 9 8 - 8 , p . 7 9

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、カチオン性高分子の界面活性能を利用した、セラミド類を安定に含有する水中油型乳化組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、カチオン性両親媒性高分子を用いれば、セラミド類をナノサイズ~サブミクロンオーダーに微細乳化でき、結晶化が抑制され、低粘度で安定な乳化組成物が得られることを見出した。

## 【0007】

本発明は、一般式(1)のアミノ基の一部又は全部が酸塩又は 4 級アンモニウム塩であるカチオン性重合単位と、一般式(2)で表される疎水性重合単位とを構成成分として含むカチオン性両親媒性高分子

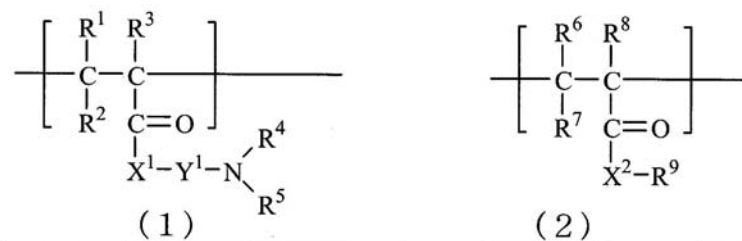
10

20

30

40

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $\text{R}^9$ は炭素数12～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はNHを示し、 $\text{Y}^1$ は炭素数1～8のアルキレン基を示す)及びセラミド類を含有する水中油型乳化組成物、並びにこれを含有する化粧料を提供するものである。

10

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、両親媒性高分子の界面活性能を利用して、セラミド類が微細乳化され、結晶化も抑制された、安定な乳化組成物を得ることができ、特に、粘度の低い剤型の組成物も得ることができる。本発明の乳化組成物は、化粧水、乳液、クリーム等の化粧料として好適に使用できる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

本発明で用いるカチオン性両親媒性高分子は、分子中にカチオン性親水部と疎水部とを有するものである。

本発明で用いるカチオン性両親媒性高分子は、水中でミセルを形成するものが好ましい。水中でミセルを形成するとは、両親媒性高分子の疎水部が分子間又は分子内で疎水性相互作用により自己組織化を起こすことをいう。

ミセルの形成は、静的光散乱、蛍光プローブ、NMR、スピンプローブを用いたESR、小角中性子散乱法などにより確認できる(森島洋太郎、表面、Vol.34, No.11, 1996, p 672; 森島洋太郎、高分子、第46巻、3月号、1997、p128; 森島洋太郎、日本油化学会誌、第45巻、10号、1996、p951; 秋吉一成、表面、Vol.37, No.1, 1999, p29)。

30

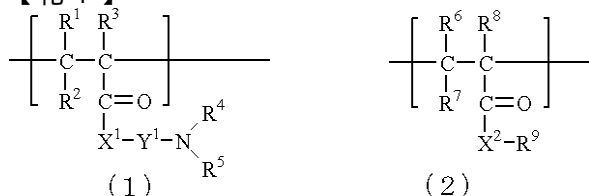
## 【0010】

このようなカチオン性両親媒性高分子としては、側鎖に1～3級アミノ基の酸塩又は4級アンモニウム塩からなるカチオン性基と、長鎖アルキル基等からなる疎水性基とを有するものが挙げられる。特に、次の一般式(1)のアミノ基の一部又は全部が酸塩又は4級アンモニウム塩であるカチオン性重合単位と、一般式(2)で表される疎水性重合単位とを構成成分として含む、カチオン性両親媒性高分子(以下、「カチオン性両親媒性高分子A」という)が好ましい。

## 【0011】

40

## 【化 1】



## 【0012】

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $\text{R}^9$ は炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し

50

、 $X^1$  及び  $X^2$  は、同一又は異なって、酸素原子又は NH を示し、 $Y^1$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示す)

【0013】

一般式 (1) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  としては、水素原子又はメチル基が好ましい。 $R^4$  及び  $R^5$  としては、乳化安定性の点から、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

$X^1$  は、-O- 又は -NH- で表わされる連結基である。 $Y^1$  としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が好ましく、特にエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が好ましい。

【0014】

また、一般式 (2) 中、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

10

$X^2$  は、-O- 又は -NH- で表わされる連結基である。

$R^9$  としては、乳化安定性の点から、炭素数 8 ~ 30、特に炭素数 12 ~ 22 のものが好ましい。具体的には、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、ベヘニル基等が挙げられる。

【0015】

カチオン性両親媒性高分子 A においては、一般式 (1)、(1) の酸塩、(1) の 4 級アンモニウム塩の 2 種以上を含んでも良い。また、上記以外の重合単位を 1 種以上含んでも良い。ここに、一般式 (1) のアミノ基の 10 ~ 100 % が酸塩又は 4 級アンモニウム塩となっているのが好ましい。

【0016】

20

カチオン性両親媒性高分子 A における一般式 (1) で表わされるカチオン性重合単位と一般式 (2) で表わされる疎水性重合単位の配列は、ランダムでもブロックでも良く、カチオン性重合単位と、疎水性重合単位の共重合比率 (カチオン性重合単位 / 疎水性重合単位) は、20 / 80 ~ 95 / 5 (質量比) が好ましく、特に 30 / 70 ~ 95 / 5 が好ましい。

【0017】

また、カチオン性両親媒性高分子 A の重量平均分子量は、1,000 ~ 100 万が好ましく、1 万 ~ 20 万がより好ましい。なお、重量平均分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した値であり、測定条件の詳細は実施例に示すとおりである。

30

【0018】

一般式 (1) のカチオン性重合単位を構成するモノマーとしては、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。中でもジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

【0019】

また、これらのアミノ基の中和酸としては、有機酸、無機酸のいずれでも良く、例えば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、スルファミン酸、トルエンスルホン酸、乳酸、ピロリドン-2-カルボン酸、コハク酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、リンゴ酸、グリコール酸、アスコルビン酸等が挙げられる。中でもクエン酸、グルタミン酸、コハク酸が好ましい。

40

【0020】

一般式 (2) で表される疎水性重合単位を構成するモノマーとしては、ブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリルアミド、オクチル (メタ) アクリルアミド、ラウリル (メタ) アクリルアミド、ステアリル (メタ) アクリルアミド、ベヘニル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。中でもラウ

50

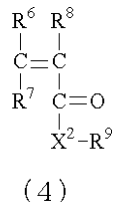
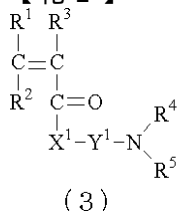
リル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートが好ましい。

【 0 0 2 1 】

カチオン性両親媒性高分子 A は公知の合成方法により得ることができる。一般式（ 1 ）のカチオン性重合単位を構成するモノマーと、一般式（ 2 ）の疎水性重合単位を構成するモノマーを溶液重合で重合し、得られた共重合体を有機酸又は無機酸で（ 1 ）のアミノ基の一部又は全部を中和し、酸塩とすることにより得られる。ここで、各モノマーは、それぞれ一般式（ 3 ）、（ 4 ）で表されるものである。

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 3 】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{Y}^1$  は前記と同じ意味を示す）

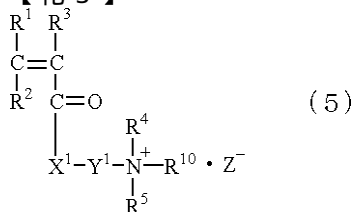
また、4 級アンモニウム塩を含むものは、上記共重合体を 4 級化剤（例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のアルキル硫酸エステル、メチルクロライド、メチルブロマイド等のハロゲン化アルキル等）で 4 級アンモニウム塩とすることにより、得ることができる。

20

あるいは予め 4 級化した下記一般式（ 5 ）で表されるモノマーを、前記一般式（ 4 ）のモノマーと共重合することで得ることもできる。

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



30

【 0 0 2 5 】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{X}^1$  及び  $\text{Y}^1$  は前記と同じ意味を示し、 $\text{R}^{10}$  は炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{Z}^-$  は 4 級アンモニウム基の対イオンを示す）

【 0 0 2 6 】

$\text{R}^{10}$  としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等が挙げられる。

$\text{Z}^-$  としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン；メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート等の有機アニオンが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

カチオン性両親媒性高分子 A は、前記（ 1 ）及び（ 2 ）の繰り返し単位を必須とし、本発明の意図する効果を損なわない範囲で架橋性モノマーを用いてもよい。かかる架橋性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル類、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ基を複数個有する架橋性モノマーが挙げられる。これら架橋性モノマーの使用量は、全モノマー中 20 質量% 以下であり、10 質量% 以下が好ましく、2 質量% 以下が更に好ましい。

【 0 0 2 8 】

50

一般式(1)のカチオン性重合単位を構成するモノマーと、一般式(2)の重合単位を構成するモノマーの溶液重合は、例えば以下の方法により行うことができる。

重合反応の溶媒としては、例えば芳香族系化合物(トルエン、キシレン等)、低級アルコール(エタノール、イソプロパノール等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン)、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の有機溶剤を使用することができる。溶媒量(質量基準)は、好ましくは全モノマーに対して等量~20倍量、特に量~10倍量が好ましい。

#### 【0029】

重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を用いることができ、例えばアゾ系重合開始剤、ヒドロ過酸化物類、過酸化ジアルキル類、過酸化ジアシル類、ケトンペルオキシド類等が挙げられる。また必要により、塩基性触媒(リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等の金属、そのアルコキシド、ヒドロキシド等)、又は酸性触媒(硫酸、塩酸等)を用いても良い。重合開始剤量は、全モノマーを基準として0.01~5モル%、特に0.01~3モル%、更に0.01~1モル%の範囲であるのが好ましい。

#### 【0030】

重合反応は、窒素気流下、60~180の温度範囲で行うのが好ましく、反応時間は0.5~20時間が好ましい。また、4級化反応は、常圧下、50~80の温度範囲で行うのが好ましく、反応時間は2~8時間が好ましい。

#### 【0031】

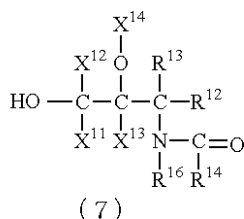
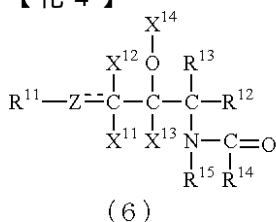
本発明において、カチオン性両親媒性高分子は、1種以上を用いることができ、本発明の乳化組成物中に0.01~10質量%、特に0.1~10質量%含有するのが、良好な使用感を有するので好ましい。

#### 【0032】

本発明で用いるセラミド類とは、天然セラミド及びその構造類似物質を総称し、下記一般式(6)又は(7)で表わされるものが挙げられる。

#### 【0033】

##### 【化4】



#### 【0034】

(式中、 $\text{R}^{11}$ はヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4~30の炭化水素基を示す。Zはメチレン基、メチン基又は酸素原子を示し、破線部は不飽和結合であってもよいことを示す。 $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 及び $\text{X}^{13}$ は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、Zがメチン基のとき、 $\text{X}^{11}$ と $\text{X}^{12}$ のいずれか一方が水素原子であり、他方は存在しない。 $\text{X}^{14}$ は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示すか、 $\text{X}^{13}-\text{C}-\text{O}-\text{X}^{14}$ が $\text{C}=\text{O}$ を表し、この場合 $\text{X}^{14}$ 及び $\text{X}^{13}$ は存在しない。 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示す。 $\text{R}^{14}$ はヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよく、主鎖にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を有していてもよい炭素数5~60の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{15}$ は水素原子を示すか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい、総炭素数1~8の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{16}$ は炭素数10~30の炭化水素基を示す)

#### 【0035】

式中、 $\text{R}^{11}$ は、ヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4~30の、好ましくはヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数7~22の炭化水素基である。

10

20

30

40

50

Zはメチレン基、メチン基又は酸素原子のいずれかを示す。

【0036】

$X^{11}$ 、 $X^{12}$ 及び $X^{13}$ は、各々独立して水素原子、ヒドロキシ基又はアセトキシ基を示す。特に $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 及び $X^{13}$ のうち0～1個がヒドロキシル基で、残余が水素原子であるのが好ましい。Zがメチン基のとき、 $X^{11}$ と $X^{12}$ のいずれか一方のみが水素原子であり、他方は存在しない。また、 $X^{14}$ は水素原子かグリセリル基であるのが好ましい。

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し、好ましい $R^{12}$ は水素原子又はヒドロキシメチル基であり、好ましい $R^{13}$ は水素原子である。

【0037】

$R^{14}$ は、ヒドロキシル基、カルボキシ基又はアミノ基が置換していてもよい、主鎖にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を有していてもよい炭素数5～60の炭化水素基を示す。好ましくは、ヒドロキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数5～35の炭化水素基、又は該炭化水素基の1位に、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数8～22の脂肪酸がエステル結合又はアミド結合したものが挙げられる。結合する脂肪酸としては、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸又はリノール酸が好ましい。

【0038】

$R^{15}$ は、水素原子を示すか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～8の炭化水素基である。このうち水素原子あるいは、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基及びアルコキシ基から選ばれる1～3個が置換していてもよい総炭素数1～8の炭化水素基が好ましい。ここで、ヒドロキシアルコキシ基及びアルコキシ基としては炭素数1～7のものが好ましい。

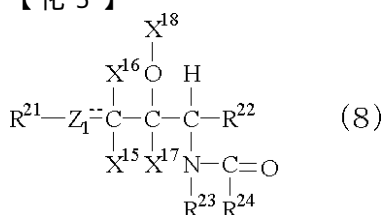
【0039】

一般式(6)で表わされるセラミド類としては、特に次の一般式(8)又は(9)で表わされるセラミド類であることが好ましい。

(I) 一般式(8)で表わされる天然又は天然型セラミド類、及びその誘導体(以下、天然型セラミドと記載する。 )。

【0040】

【化5】



【0041】

(式中、 $R^{21}$ はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数7～19の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。 $Z_1$ はメチレン基又はメチン基を示し、破線部は不飽和結合であってもよいことを示す。 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 及び $X^{17}$ は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、 $Z_1$ がメチン基のとき、 $X^{15}$ と $X^{16}$ のいずれか一方が水素原子であり、他方は存在しない。 $X^{18}$ は水素原子を示すか、 $X^{17} - C - O - X^{18}$ が $C = O$ を表し、この場合 $X^{17}$ 及び $X^{18}$ は存在しない。 $R^{22}$ はヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示す。 $R^{23}$ は水素原子を示すか、炭素数1～4のアルキル基を示す。 $R^{24}$ はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数5～30の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基であるか、又は該アルキル基の末端に、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸がエステル結合したものを示す)

【0042】

好ましくは、 $R^{21}$ が炭素数7～19、更に好ましくは炭素数13～15の直鎖アルキル

10

20

30

40

50

基； $R^{24}$ がヒドロキシル基が置換しても良い炭素数9～27の直鎖アルキル基又はリノール酸がエステル結合した炭素数9～27の直鎖アルキル基である化合物が挙げられる。また、 $X^{18}$ は水素原子を示すか、酸素原子とともにオキシ基を形成するのが好ましい。特に、 $R^{24}$ としては、トリコシル、1-ヒドロキシペンタデシル、1-ヒドロキシトリコシル、ヘプタデシル、1-ヒドロキシウンデシル、1位にリノール酸がエステル結合したノナコシル基が好ましい。

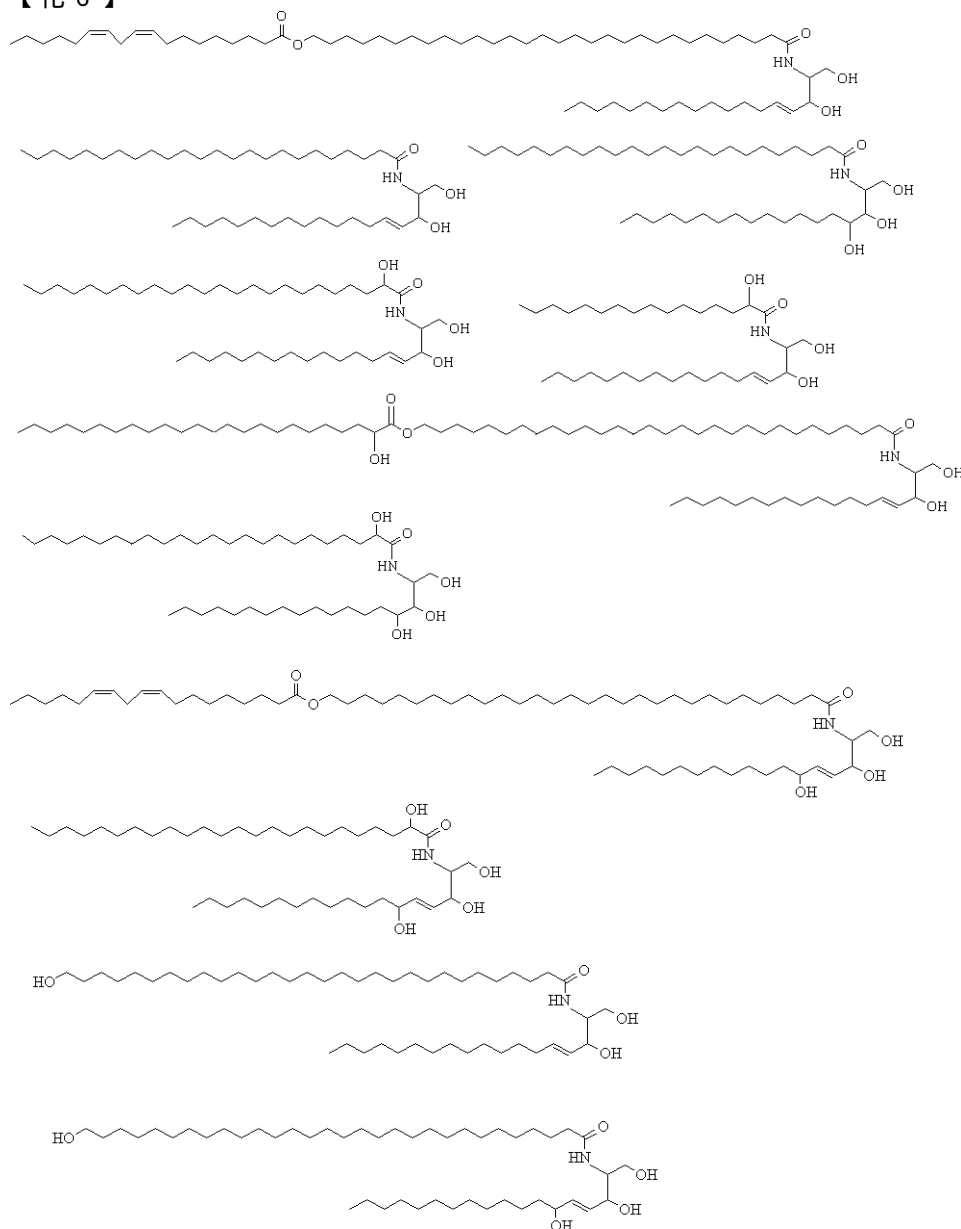
【0043】

天然型セラミドの具体的な例示として、スフィンゴシン、ジヒドロスフィンゴシン、フィトスフィンゴシン又はスフィンガジエニンがアミド化されたセラミドType 1～7（例えば、J. Lipid Res., 24:759(1983)の図2、及びJ. Lipid. Res., 35:2069(1994)の図4

10

【0044】

【化6】



20

30

40

【0045】

更にこれらのN-アルキル体（例えばN-メチル体）も含まれる。これらは天然からの抽出物及び合成物のいずれでもよく、市販のものを用いることができる。

これらのセラミドは天然型（D（-）体）の光学活性体を用いても、非天然型（L（+）体）の光学活性体を用いても、更に天然型と非天然型の混合物を用いてもよい。上記化

50



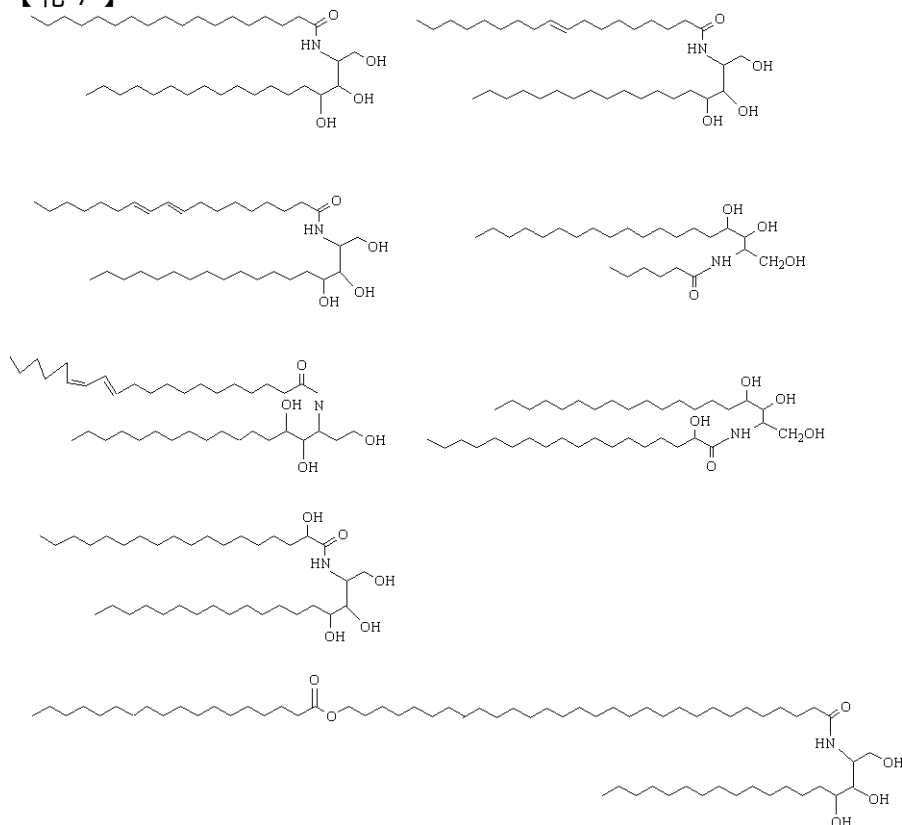
化合物の相対立体配置は、天然型の立体配置のものでも、それ以外の非天然型の立体配置のものでも良く、また、これらの混合物によるものでもよい。特にCERAMIDE1、CERAMIDE2、CERAMIDE3、CERAMIDE5、CERAMIDE6IIの化合物(以上、INCI、8th Edition)及び次式で表わされるものが好ましい。

【0046】

また、天然型セラミドの市販のものとしては、Ceramide I、Ceramide III、Ceramide I IIA、Ceramide IIIB、Ceramide IIIC、Ceramide VI(以上、コスモファーム社製)、Ceramide TIC-001(高砂香料社製)、CERAMIDE II(Quest International社製)、DS-Ceramide VI、DS-CLA-Phytoceramide、C6-Phytoceramide、DS-ceramide Y3S(DOOSAN社製)、CERAMIDE 2(セダーマ社製)が挙げられる。

【0047】

【化7】

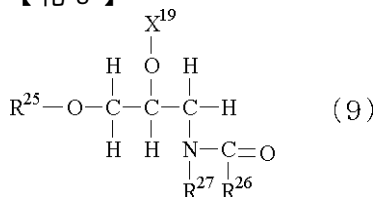


【0048】

(II)一般式(9)で表わされる擬似型セラミド。

【0049】

【化8】



【0050】

(式中、 $\text{R}^{25}$ は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数10~22の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； $\text{X}^{19}$ は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示し； $\text{R}^{26}$ はヒドロキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数5~22の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基であるか、又は該炭化水素基の末端に、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数8~22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸がエステル結合したものを示し； $\text{R}^{27}$ は水素原子を示すか、ヒドロキシ

10

20

30

40

50

アルコキシ基、アルコキシ基又はアセトキシ基が置換していてもよい総炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。)

【0051】

$R^{26}$ としては、特にノニル、トリデシル、ペンタデシル、位にリノール酸がエステル結合したウンデシル基、位にリノール酸がエステル結合したペンタデシル基、位に 12 - ヒドロキステアリン酸がエステル結合したペンタデシル基、位にメチル分岐イソステアリン酸がアミド結合したウンデシル基が好ましい。 $R^{27}$ のヒドロキシアルコキシ基又はアルコキシ基としては炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。

【0052】

一般式(9)としては、 $R^{25}$ がヘキサデシル基、 $X^{19}$ が水素原子、 $R^{26}$ がペンタデシル基、 $R^{27}$ がヒドロキシエチル基のもの(N - (3 - ヘキサデシロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - N - 2 - ヒドロキシエチルヘキサデカナミド：特開昭62 - 228048号公報参照)； $R^{25}$ がヘキサデシル基、 $X^{19}$ が水素原子、 $R^{26}$ がノニル基、 $R^{27}$ がヒドロキシエチル基のもの；又は $R^{25}$ がヘキサデシル基、 $X^{19}$ がグリセリル基、 $R^{26}$ がトリデシル基、 $R^{27}$ が3 - メトキシプロピル基の擬似型セラミド類が好ましく、一般式(9)の $R^{25}$ がヘキサデシル基、 $X^{19}$ が水素原子、 $R^{26}$ がペンタデシル基、 $R^{27}$ がヒドロキシエチル基のものが特に好ましい。

【0053】

セラミド類は、1種以上を用いることができ、本発明の乳化組成物中に0.01 ~ 15質量%、特に0.1 ~ 5質量%含有するのが、良好な使用感、高い保湿効果が得られるので好ましい。

【0054】

本発明においては、更に、セラミド類以外の油性成分を含有することもできる。かかる油性成分としては、揮発性、不揮発性のいずれでも良く、常温での形態として固体状、ペースト状、液体状のいずれでもよい。例えば固体状又は液体状パラフィン、ワセリン、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；ユーカリ油、ハッカ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、牛脂、豚脂、馬油、卵黄油、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油等の油脂類；グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ジカブリン酸ネオペンチルグリコール、フタル酸ジエチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸セチル、乳酸セチル、1 - イソステアロイル - 3 - ミリスチルグリセロール、2 - エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸2 - エチルヘキシル、ミリスチン酸2 - オクチルドデシル、ジ2 - エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、オレイン酸2 - オクチルドデシル、トリイソステアリン酸グリセロール、ジパラメトキシ桂皮酸モノ2 - エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル油；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリルアルコール、セチルアルコール等の高級アルコール；ローズマリー、ルイボス、ローヤルゼリー、ハママリス等の天然精油；リグナン、ビタミンE、油溶性ビタミンC、ビタミンA誘導体、油溶性紫外線吸収剤、香料等の機能性油性物質などのほか、シリコーン類、フッ素系油剤などが挙げられる。

【0055】

シリコーン類としては、通常トイレタリー製品に用いられるもので、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルシクロポリシロキサン；トリメチルシロキシケイ酸；アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン、アルキル、アルケニル又はフルオロアルキル変性シリコーン等の変性シリコーンが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

フッ素系油剤としては、常温で液体のパーフルオロ有機化合物であるパーフルオロポリエーテルが好ましく、例えばパーフルオロデカリン、パーフルオロアダマンタン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロペンタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

これらの油性成分は 1 種以上を用いることができ、本発明の乳化組成物中に 0 . 0 1 ~ 3 0 質量 %、特に 0 . 1 ~ 1 0 質量 % 含有するのが、良好な使用感を有するので好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

本発明において、水は任意に配合できるが、本発明の乳化組成物中に 5 0 ~ 9 5 質量 %、特に 6 0 ~ 9 5 質量 % 含有するのが、良好な使用感を有するので好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の乳化組成物は、更に水溶性有機溶媒を含有することができる。かかる水溶性有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量 2 0 0 ~ 1 5 4 0 ）等のグリコール類；ポリオキシエチレンメチルグルコシド、グリセリン、ジグリセリン等の多価アルコール；トリス（ 2 - （ 2 - エトキシエトキシ）エチル）ホスフェート等が挙げられ、1 種以上を用いることができる。

水溶性有機溶媒は、全組成中に 0 . 1 ~ 3 0 質量 %、特に 0 . 1 ~ 2 0 質量 % 含有するのが、良好な使用感を有するので好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の乳化組成物は、例えば、水溶性有機溶媒に、カチオン性両親媒性高分子を溶解又は分散させ、これにセラミド類（及び油性成分）を添加して混合した後、水を加えて混合することにより製造することができる。

具体的には、まず、カチオン性両親媒性高分子を、水溶性有機溶媒中に溶解又は分散させる。水溶性有機溶媒としては、本発明において乳化させようとするセラミド類と相溶しないものを選択して用いるのが好ましい。相溶性のある水溶性有機溶媒では、セラミド類の添加により溶媒系の極性が変わり、カチオン性両親媒性高分子の溶解状態が変わるので、好適な乳化ができなくなる。

また、カチオン性両親媒性高分子の溶解性に支障のない範囲で、水溶性有機溶媒と水との混合溶媒を用いることもできる（例えば、8 6 % グリセリン水溶液等）。

## 【 0 0 6 1 】

次に、この溶液又は分散液にセラミド類（及び油性成分）を添加して混合する。固体～ペースト状の場合には、予め加熱（例えば 4 0 ~ 8 0 程度）して溶解しておくのが好ましい。

前記両親媒性高分子の溶液又は分散液にセラミド類を加えて混合した後、1 0 分以上、特に 1 5 ~ 6 0 分間保持するのが、より安定性に優れた乳化組成物が得られるので好ましい。

セラミド類を加えて混合した後の組成物は、青色透明～白色ゲル状態になる。この状態では、一般に電気伝導性があることから連続相が水溶性溶媒であり、水溶性溶媒に溶解あるいは分散したカチオン性両親媒性高分子の疎水部にセラミド類が保持されていると考えられる。

## 【 0 0 6 2 】

次に、得られた油性混合物に、水又は所望の水溶性成分を含有する水溶液を任意の割合で加えて混合することにより、水中油型乳化組成物を得ることができる。このとき、添加する水又は水溶液は、通常常温（2 5 前後）であるが、多少加温しても良い。

なお、中和酸は、両親媒性高分子とともに水溶性有機溶剤と混合するか、又は水に溶解させて混合しても良く、組成物中で、両親媒性高分子が中和されていれば良い。

10

20

30

40

50

組成物のpHは、pH 3.0～6.8、特にpH 4.0～6.5であるのが好ましい。

【0063】

本発明において、各成分を加えて混合するには、通常の方法により攪拌・混合すれば良く、例えばホモジナイザー、超音波乳化機、高压乳化機等を用いて行うことができる。

【0064】

本発明においては、カチオン性両親媒性高分子とセラミド類との割合や、水溶性有機溶媒の種類と使用量を選択することにより、エマルションの分散粒子の粒径をコントロールすることができる。特に、本発明では、実質的に非架橋のカチオン性両親媒性を用いているので、平均粒径が好ましくは1～1,000nm、更に好ましくは1～100nmのエマルションを得ることができ、低粘度で安定な乳化組成物とすることができる。

10

【0065】

なお、本発明において乳化油滴の粒径は、6μm以上のものについては、顕微鏡写真から求めた算術平均径を用いる。また、6μm以下のものについては、動的光散乱式粒径分布測定装置 HORIBA LB-500（堀場製作所製）を用いて測定した散乱光強度から求めた算術平均径を用いる。また、簡便法として、UV-VISIBLE RECORDING SPECTROPHOTOMETER UV-160A（SHIMADZU社製）から求めた550nmの透過度を粒径の尺度とすることができる（濁度法）。これらの粒径測定は、25℃で行うものである。

【0066】

また、本発明の乳化組成物においては、25℃における粘度が200mPa・s以下の粘度の低い組成物を製造することができ、用いる目的により適宜調整することができるが、1

20

【0067】

本発明の乳化組成物は、化粧料として好適に用いることができる。化粧料としては、例えばファンデーション、ローション、クリーム、乳液、化粧水、皮膚柔軟化化粧料、栄養化粧料、収斂化粧料、美白化粧料、シワ改善化粧料、老化防止化粧料、制汗剤、デオドラント剤等の皮膚化粧料；整髪剤、養毛剤等の毛髪化粧料が挙げられる。

【0068】

化粧料には、防腐剤、酸化防止剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚保護剤、水溶性高分子、植物エキス、界面活性剤等を配合すること

30

【実施例】

【0069】

合成例1（高分子Aの合成）

滴下ロート、攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素導入管のついた反応器を用い、反応温度は75℃で行った。ジメチルアミノエチルメタクリレート 80部（質量部；以下同じ）、ステアリルメタクリレート 20部、開始剤 V-65（和光純薬社製） 0.5部、メチルエチルケトン 67部の混合液を滴下ロートを用い、2.5時間で滴下し、滴下終了後1時間熟成した後、開始剤V-65 0.2部を30分毎に3回添加した。その後、反応温度を80℃に昇温し、1時間経過後、反応を終了した。反応物は細孔径500μm、アルミナ製のセラミック膜精製器で未反応モノマー及び開始剤残さを除去し、乾燥することで、高分子Aを得た。得られた高分子をクロロホルムに溶解し、0.5重量%溶液をGPCで分子量測定した結果、重量平均分子量7.6万（ポリスチレン換算）であった。GPC測定条件は下記のとおりである。

40

（ポリスチレン換算，カラム：昭和電工社製KF-804L 2本，溶離液：1mmol/L フェーミンDM20（花王社製）/クロロホルム溶液，流速：1.0mL/min，カラム温度：40℃，検出器：示差屈折率計）

【0070】

合成例2（高分子Bの合成）

50

ジメチルアミノエチルメタクリレート 70部、ステアリルメタクリレート 30部とした以外は合成例1と同一条件で合成し、重量平均分子量6.8万の高分子Bを得た。

【0071】

合成例3（高分子Cの合成）

ジメチルアミノエチルメタクリレート 60部、ステアリルメタクリレート 40部とした以外は合成例1と同一条件で合成し、重量平均分子量6.0万の高分子Cを得た。

【0072】

実施例1

表1に示す組成の乳化組成物を製造し、得られた乳化組成物の粒径、粘度、pH及び安定性を評価した。結果を表1に併せて示す。

10

なお、安定性の評価は、乳化組成物を-5、25又は50で30日間保存した後の外観・性状を観察し、以下の基準で判定した。

A；変化なし。

B；かすかに変化を認めるが、使用性等には問題なし。

C；若干の変化を認めるが、使用性等は許容範囲内。

D；変化があり、使用性等も許容範囲外。

【0073】

（製法）

（1）本発明品；

まず、下記の処方a、処方bを調製し、処方bに処方aを攪拌下で添加することにより 20  
乳化組成物を得た。

（処方a）80において、攪拌下、カチオン性両親媒性高分子及びグルタミン酸を86%グリセリンに溶解させた後、油性成分を攪拌下に添加し、15分間保持した。次いで、攪拌下に精製水を加えた後、室温まで冷却し、粘度20mPa・sの乳化組成物を得た。

（処方b）80において、攪拌下、メチルパラベンを精製水に溶解させた後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを分散させ、室温まで冷却後、30分保持し、ゲル状組成物を得た。

【0074】

（2）比較品；

80において、攪拌下、油性成分以外のものを混合溶解し、次いで、これに油性成分 30  
を攪拌下添加してホモジナイザー（4,500rpm）で5分間攪拌する。最後に、冷却して、乳化組成物を得た。

【0075】

【表 1】

成 分 (質量%)	本発明品	比較品	
	1	1	2
高分子A (合成例1)	1		
L-グルタミン酸	0.42		
N-(ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキシアチルヘキサデカナミド	3	3	3
アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体 (PEMULEN TR-2、Noveon社)		0.35	
アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン (20) ステアリルエーテル共重合体エマルジョン (ACULYN22、Rohm & Haas社)			1.16
水酸化カリウム		0.09	0.05
グリセリン (86%グリセリン、花王社製)	10	10	10
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトロース90SH-15000、信越化学工業社製)	0.5		
パラオキシ安息香酸メチル	0.2	0.2	0.2
精製水	バランス	バランス	バランス
粘度 (mPa・s)	2200	9100	5500
粒径 (nm)	400	8100	22000
pH	5.5	5.9	6.8
安定性: -5℃	A	A	A
25℃	A	A	A
50℃	B	D	D

10

20

## 【0076】

本発明の乳化組成物はいずれも、水中油型であることを電気伝導度により確認した。

また、得られた本発明の乳化組成物を乳液として肌に使用したところ、伸びが良く、しっとり感の高いものであった。

## 【0077】

## 実施例 2

表 2 に示す組成の乳化組成物を製造した。まず 80 において、攪拌下、カチオン性両親媒性高分子及びコハク酸を 86%グリセリンに溶解した。次いで、この溶液に油性成分を攪拌下に添加し、15分間保持した後、20 に冷却した。さらに室温のメチルパラベン水溶液を攪拌下に加え、粘度 20 mPa・s の乳化組成物を得た。

30

得られた乳化組成物の粒径、pH 及び安定性を、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 2 に併せて示す。また、いずれの乳化組成物も、水中油型であることを電気伝導度により確認した。さらに、本発明品 2 ~ 7 の乳化組成物はいずれも、乳化安定性に優れたものである。

得られた本発明品 2 ~ 7 の乳化組成物を乳液として肌に使用したところ、特に低粘度であるため、伸びやなじみが良く、さらにしっとり感が高い良好な使用感を有していた。

## 【0078】

40

【表 2】

成 分 (質量%)	本 発 明 品					
	2	3	4	5	6	7
高分子A (合成例1)	0.33	0.5	0.67	1.0	1.0	1.0
N-(ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキシエチル ヘキサデカナミド	1.0	1.5	2.0	3.0	3.0	5.0
L-グルタミン酸	0.14	0.21	0.28	0.42	0.42	0.42
グリセリン (86%グリセリン 花王社製)	10	10	10	10	10	10
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトロ-ズ90SH-15000、信越化学工業社製)					0.5	0.5
パラオキシ安息香酸メチル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
精製水	バ ー ラ ン ス	バ ー ラ ン ス	バ ー ラ ン ス	バ ー ラ ン ス	バ ー ラ ン ス	バ ー ラ ン ス
粒径 (nm)	660	660	660	386	386	658
pH	5.3	5.4	5.5	5.5	5.5	5.6
安定性：-5℃	A	A	A	A	A	A
25℃	A	A	A	C	A	A
50℃	A	A	A	C	B	C

## 【0079】

## 実施例 3

表 3 に示す組成の乳化組成物を製造した。すなわち、80 において、攪拌下、カチオン性両親媒性高分子及び油性成分を水溶性有機溶剤に溶解させた後、精製水にグルタミン酸、メチルパラベンを溶解した水溶液を攪拌下に添加した。次いで、20 に冷却して、粘度 12 mPa・s の乳化組成物を得た。

得られた乳化組成物の透過度、pH 及び安定性を、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 3 に併せて示す。また、いずれの乳化組成物も、水中油型であることを電気伝導度により確認した。

得られた本発明品 8 ~ 10 の乳化組成物を化粧水として肌に使用したところ、なじみやすく、しっとり感が高い良好な使用感を有していた。

## 【0080】

【表 3】

成 分 (質量%)	本発明品		
	8	9	10
高分子A (合成例1)	1.00	1.00	0.67
N-(ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキエチル ヘキサデカナミド	0.33	1.00	1.00
L-グルタミン酸	0.75	0.75	0.50
トリス (2-(2-エトキシエトキシ)エチル)ホスフェート	3.33	3.33	2.22
グリセリン (86%グリセリン、花王社製)	10	10	10
パラオキシ安息香酸メチル	0.15	0.15	0.15
精製水	バランス	バランス	バランス
透過度 (%)	83.3	22.5	1.2
pH	4.8	4.7	4.7
安定性: -5℃	A	A	A
25℃	A	A	A
40℃	A	A	A

10

## 【0081】

## 実施例 4

20

表 4 に示す組成の乳化組成物を製造した。まず 80 において、攪拌下、カチオン性両親媒性高分子及び 70%グリコール酸を 86%グリセリンに溶解した。次いで、この溶液に油性成分を攪拌下に添加し、15分間保持した後、20 に冷却した。さらに室温のメチルパラベン水溶液を攪拌下に加え、粘度 20 mPa・s の乳化組成物を得た。

得られた乳化組成物の粒径、pH 及び安定性を、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 4 に併せて示す。また、いずれの乳化組成物も、水中油型であることを電気伝導度により確認した。さらに、本発明品 11 ~ 13 の乳化組成物はいずれも、乳化安定性に優れたものである。

得られた本発明品 11 ~ 13 の乳化組成物を乳液として肌に使用したところ、特に低粘度であるため、伸びやなじみが良く、さらにしっとり感が高い良好な使用感を有していた。

30

## 【0082】

【表 4】

成 分 (質量%)	本 発 明 品		
	11	12	13
高分子A (合成例1)	1.00		
高分子B (合成例2)		1.00	
高分子C (合成例3)			1.00
N-(ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキエチル ヘキサデカナミド	3.00	3.00	3.00
オリーブ油 (CROPURE OL、クローダジャパン社製)	6.00	6.00	6.00
セチルアルコール	0.6	0.6	0.6
ステアリルアルコール	0.4	0.4	0.4
70%グリコール酸	0.554	0.485	0.415
グリセリン (86%グリセリン、花王社製)	10	10	10
パラオキシ安息香酸メチル	0.2	0.2	0.2
精製水	バランス	バランス	バランス
粒径 (nm)	620	670	2220
pH	5.7	4.9	4.2

40

50



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
<b>C 0 8 F 220/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 220/34
<b>C 0 8 F 220/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 220/54
<b>C 0 8 L 101/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 101/02

(74)代理人 100111028  
弁理士 山本 博人

(74)代理人 100101317  
弁理士 的場 ひろみ

(72)発明者 海津 一宏  
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

(72)発明者 住田 光  
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

(72)発明者 須貝 一郎  
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

(72)発明者 久保 宏記  
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

審査官 岩下 直人

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 1 6 5 5 0 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 9 5 7 0 5 ( J P , A )  
国際公開第 0 3 / 0 4 9 8 4 8 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 3 - 0 7 3 2 2 2 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 7 5 8 2 9 ( J P , A )  
国際公開第 0 2 / 0 3 4 2 1 8 ( W O , A 1 )  
国際公開第 0 2 / 0 3 2 5 6 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 1 - 2 8 8 2 3 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 2 6 6 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 7 6 2 1 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 7 1 2 2 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 6 4 8 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 6 3 2 3 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 1 4 6 3 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 6 1 K	8 / 6 8
A 6 1 K	8 / 8 1
A 6 1 Q	1 9 / 0 0
B 0 1 F	1 7 / 5 2
C 0 8 F	2 2 0 / 1 0
C 0 8 F	2 2 0 / 3 4
C 0 8 F	2 2 0 / 5 4
C 0 8 L	1 0 1 / 0 2